

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

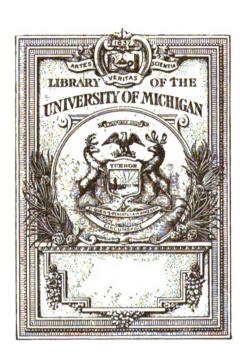
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/







TP

# Jahres-Bericht

über die Fortschritte und Leistungen

der

# CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

und technischen Chemie.

Herausgegeben

YOU

# Johannes Andolf Magnex

Dr. der Staatswirthschaft und der Philosophie, ordentl. öffentl. Professor der Technologie an der staatswirthschaftlichen Facultät der königl. Universität zu Würzburg, Ritter des königl. bayerischen Verdienstordens vom St. Michael I. Classe etc.

Neunter Jahrgang:

1863.

Mit. 126 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1864.



## Inhaltsverzeichniss.

## I. Chemische Metallurgie.

Indium nach Reich und Richter 1. Rubidium nach R. Böttger u. A. 2.

Caesium nach Johnson und Allen, nach Bunsen u. A. 2.

Thallium nach Böttger 3, nach Kuhlmann 5,

Magnesium nach Tissier 5. nach Sonstadt 6. nach Deville und Caron 7.

Aluminium nach Stevart 10. Aluminiumbronze nach Strange 15. nach Tissier 17.

Eisen 18. A. Roheisen. I. Eisenerze, Probiren derselben. Analyse nach v. Gohren 18. Bohnerze nach Böttger 18. Roheisenanalysen nach v. Gohren 19. nach Lippert 19. nach Fresenius 19. nach Abel 19. nach Eggertz 20. II. Hohofen und Hohofenbetrieb. Rachette's Ofen nach C. Schinz 23. Enge und weite Gichten nach Köhler 25. Einfluss der Gichttemperatur auf den Hohofengang nach Ebeling 28. Gichtaufzug nach H. Schwarz 33. Hohofenbetrieb mit comprimitem Torfe 35. Darstellung von phosphorfreiem Eisen nach Caron 39. III. Eigenschaften und Constitution des Roheisens. Chemische Natur des Roheisens nach Rammelsberg 40. nach Crossley 45. Krystallisation und Festigkeit des Roheisens nach Schott 46. Schwimmen von festem Eisen auf geschmolzenem nach F. Centner 47. IV. Veredlung von Eisengegenständen, Eisenschmelzerei. Verkupfertes Eisen nach Storer 50. Emailliren nach Waidelin u. Gruber 50. Formsand nach Karmarsch 51. Schlackensand nach J. Gjers 54. Umschmelzen des Roheisens nach Knop 54.

B. Stabeisenerzeugung 55. Schmiedeeisenerzeugung in Bengalen nach E. Stöhr 55. Molekularveränderungen im weichen Eisen von Thomson 60. nach Kirkaldy 61. Beseitigung des Phosphors und Schwefels im Eisen nach H. Caron 61. Verbesserung des Eisens nach Cochrane 61. Theorie des Puddelprocesses nach A. Schilling 61. nach Drassdo

71. Puddelofenconstruktion nach Hill und Caddick 75. Einfluss des Mangans auf die Eigenschaften des Eisens nach Caron 75. Eisenblech

nach Schafhäutl 77.

C. Stahlerzeugung 83 I. Bessemer's Verfahren 83. Heutiger Stand der Frage 83. Beschreibung des Bessemerns in Sheffield nach Krans 85. nach Lange 97. Notizen über Bessemerstahl nach Lange 97. Wedding 97. Tunner 97. Bessemer-Apparat nach Wilson 97. Giessen des Bessemerstahls 97. Bessemer-Oefen nach Wilson 98. dung der Spektralanalyse für die Stahlindustrie nach Roscoe 98. II. Andere Methoden der Stahlerzeugung 98. Gussstahl nach Cazanave-Sabatier 98. nach Bérard 98. Deutsche Gusastahlfabrikation nach Henckel 99. Cementiren des Eisens nach Lamiable 99. eisen nach le Guen 100. III. Constitution und Zusammensetzung des nach Caron 100. Härten des Stahls nach Caron 102. Stahls 100. nach Deville 106. Stickstoffgehalt des Eisens nach Rammelsberg 107. Constitution des Stahls nach Sobrero 109. Ermittelung des Härtegrades des Stahls nach v. Waltenhofen 111.

Silber 111. Entsilberung des Kupfersteins nach Steinbeck 111. Amerikanische Amalgamation nach Nolte 119. nach Grützner 134. Dampfquickfass von Veatch nach Küstel 137. Silbergewinnung in Joachimsthal nach Vogelsang 139. Silberextraktionsmethode in Russland nach Lavicky 141. Fällung von Silber mittelst Eisen nach Bischof 141. Chlorirende Röstung der Silbererze nach Poumarède 141. Blei- und Wassergehalt im Bergsilber 141. Silberverbrauch in der Photographie nach R. Böttger 142. Abnutzung der Silbermünzen nach Miller 142.

Gold 142. Goldgewinnung aus Sand und Quarz in Sardinien 142. Prüfung der Goldkiese nach Thompson 144. Zugutemachen goldhaltiger Schwefelkiese in Sardinien 144. Extraktion des güldischen Silbers nach Patera 145. nach Rössner 146. Goldamalgam nach Knaffl 147.

Platin 147. Schmelzen desselben mit Kohle nach Heraeus 147. nach Aubel 148. nach Th. Richter 148. Porosität des Platins nach Deville und Schweissbarkeit des Platins nach Grück 149. Platinrück-Troost 149.

stände nach Guyard 150.

Kupferanalysen nach Abel und Field 150. Gediegenes Kupter nach Abel 153. Kupferextraktion nach Hauch 153. Fällung von Kupfer nach Bischof 153. Kupferschmelzen im Rachette'schen Ofen nach Hartmann 154. Raffiniren des Kupfers nach Stetefeldt 154. Eisendarstellung aus Kupferrückständen nach Henderson 162. Kupferamalgam nach Gulielmo 162.

Galvanotechnik 163. Elkington's Fabrik in Birmingham nach Schwarz 163. Legirungen 167. Messing nach Percy 167. Silberähnliche Legirung nach Tournu-Léonard 169. Talmigold nach Sauerwein 170. Legirungen im Allgemeinen nach A. Riche 170. Titanbronze nach Welly 170. Weissguss-Metallcomposition nach Jacobi 171. nach Netke 171. Zapfenlagermetall nach Stolba 172. Sterrometall 172. Kadmiumlegirungen nach Abel 172. Bronziren nach Hunt 173.

Braunstein 174. Förderung in Nassau nach Odernheimer 174.

Kobalt und Nickel 175. Fabrikation desselben nach Thompson 175. Reines Nickel nach Thompson 176. Arsenfreies Nickel nach H. Rose 177. Anwendung des Nickels nach Valtier 177. Produktion von Metallisches Kobalt 178. Nickel 177.

Chrom 178. Metallisches Chrom nach Vincent und Giles 178.

Zink 178. Zinkdarstellung nach A. Müller 178. Pertsität der Thorgefüsse bei der Zinkgewinnung nach Gatellier 180.

Blei 182. Metalkurgia des Bleies nach Cahbn 182. Verarbeitung des Bleiglanzes nach Moissenet 183. von Weissbleitrs nach Lampadins 1/32. Hartblei nach Richardson 183. Pattinsoniren nach Stetefeldt. 183. Bleiarbeit nach Moldenhauer 183; Einflass der Bleidättapfe nach Vohl 184.

Zinn 185. Verhüttung der Zinnerze zu Schlackenwalde 185.

Antimon 185. Gewinnung von Regulus und Schwefelantimon zu Schleiz nach Reichardt 185. von Antimon aus Erzen von Borneo 186.

Quecksilber 187. Gewinnung in Californien nach Schmitz 187.

interes de la companya della companya de la company

Metallurgische Literatur. Werke über Metallurgie von B. Kerl 188. von C. Stölzel 188. von J. Percy 189. von Plattner 189.

1. 11. 516 1

# II. Schwefelsaure- und Sodafabrikation,

ferner Sulfat, Salzsäure, Chlorkalk, Phosphor.

Schwefel 191. Gewinnung in Italien nach Bianchi 191. Schwefelkiese Spaniens von Schönichen 193. nach Sewell 198. Raffination des Schwefels nach Chandelon 199. Schwefel mit Jod nach Dietzenbacher 199. Gegenwärtiger Stand der Schwefelsurefabrikation nach A. W. Hofmann 200 (Beseitigung der Bleikammern 200. Beseitigung der Salpetersäure 201. Anwendung von Schwefelkies 202. Reinigung der Schwefelsäure 205. Art der Verbrennung des Schwefels 205. Uebelstände bei der Verwendung der Kiese 206. Schwefel bei der Reinigung des Leuchtgases 206. Absorption der salpetrigen Dämpfe 207. Concentration der Schwefelsäure 207). Schwefelsäure aus Gyps' nach Siemens 208. Thallumhattige Schwefelsäure nach Crookes und Böttger 210. Bestimmung der Schwefelsäure nach Wildenstein 210. nach Stolba 210. Wirkung der Schwefelsäure auf Blei nach Calvert und Johnson 210. — Unterschwefligsaures Natron nach Hofmann 210. Pentathionsäure 211.

Sodafabrikation, Stand derselben nach Hofmann 211 (Umwandelung des Kechsalzes in Sulfat 212. Fabrikation der Rohsoda 215. Auslaugen der Rohsoda 217. Abdampfen der Lange 219. Aetznatron 221). Vorschläge zur Darstellung der Soda nach Wagner 223. Neues Verfahren der Sodafabrikation nach Gossage 225. nach Kessser 228. aus Kochsalz und Oxalsaure 228. Aetznatron nach Deacon 230. nach Hermes 231. nach Chandelon 231. nach Renner 251. nach Hoffscker 282. nach Tissier 283. nach Thibierge 233. Chemismus der Sodafabrikation nach Scheurer-Kestner 234. nach Gossage 243. Bestimmung des Schwefeinstrium in der Soda nach Lestelle 244. nach Kynaston 245. nach Fresenius 245. nach Scheurer-Kestner 245. Rückstände der Sodafabrikation nach Ward 246. nach Liesching 246. Statistik der englischen Sodafabrikation 247. - Fabrikation von Salzsäure und Glauberselz nach Schrader 248. Fabrikationskosten des Sulfates in Eugland und Belgien nach Chandelon 260. Sodafabrikation Englands und Belgiens nach Chandelon 261.

Salzsäure nach Hager 262. nach Stevenson, Clapham und Richardson 263. nach Crookes 264. Chlorkalk nach C. Schrader 264. nach Hofmann Chlorometrie nach Ewert 268. - Preisfrage 269.

Salpetersäure 269. Bestimmung derselben nach Graeger 269.

Phosphor nach Hofmann 270.

Graphit, Prüfung nach Schwarz 270.

## III. Salze und Metallpräparate.

- Ammoniak und Ammoniaksalze nach Hofmann 271. aus gefaultem Harn nach A. Müller 273. Natürliches kohlensaures Ammoniak nach Phipson und Ulex 273.
- Potasche und Kalisalze überhaupt 274. nach Hofmann 274 (aus dem Wollschweisse 275. aus der Rübenmelasse 276, aus dem Meerwasser 277. aus dem Kelp 278. aus dem Feldspath 280). Schlempenkohle nach Sauerwein 280. Potasche aus Chlorkalium nach Gossage 282. Reinigung der Potasche nach Rieckher 282. Stassfurter Kalisalz nach Hörnecke 283. Werthermittelung der Potasche nach Grüneberg 283. Alkalimetrie nach Reischaur 290. Bromalkalimetalle nach Klein 291. nach Wendler 291.
- Kochsalz 291. Englische Salzsudwerke nach v. Hingenau 291. tution des Meerwassers nach Forchhammer 300. Verarbeitung des Meerwassers nach Merle 302. Soolquelle zu Frankenhausen nach Kromayer 303. Dampfpfannenbetrieb nach Baumer 303.

Salpeter 303. Salpeterlager in Peru nach Reck 303. Kalisalpeter aus Rübenschlempe nach Evrard 304.

Schiesspulver und Schiessbaumwolle nach Karolyi 304. Spannung der Pulvergase nach Netke 310. Schiessbaumwolle nach v. Lenk 310. Pulver nach Bennets 313. Sprengpulver nach Newton 315. Patronenpulver nach Doremus und Budd 316. nach Storer 317. Buchers Feuerlöschdosen 318. Grünes Feuer nach Crookes 319. Entzündungstemperaturen nach Böttger 319.

Blutlaugensalz 320. nach Gélis 320. aus Ammoniaksalzen nach H. Fleck Abnahme der Blutlaugensalzfabrikation 332. Cyankalium nach H Schwarz 332. Schwefelcyankalium nach Froehde 332. Prüfung des Cyankaliums nach Flajolet 332.

Ultramarin 333. nach Hofmann 333. nach Fürstenau 334. Grün 334.

Magnesiapräparate nach Stevenson, Clapham und Richardson 335.

Barytpräparate 336. nach Delaune 336. nach Lauth 336. nach Hofmann Anwendung des Baryts in der Sodafabrikation nach Hoffacker 337.

Alaun und Thonerdesalze überhaupt 337. Kryolithofen nach Dittmar 337. nach Thompsen 339. Zersetzung des Kryolithes mittelst Baryt nach Wagner 343. Kryolith zu Ultramarin und Cement 344. Verhalten des Kryoliths zu Natronlauge nach Schuch 344.

Pachnolith mach A. Knop 344. Neues Princip der Verarbeitung von Kryolith nach Wagner 345. Stand der Alaunsabrikation nach A. W. Hof-

mann 346.

Wasserglas 346. nach Gossage 346. Anwendung im Bauwesen nach Resch 347. Darstellung des Natronwasserglases nach Scheurer-Kestner 347. Anwendung der kieselsauren Alkalien nach Hofmann 347.

Seife 347. Fabrik in St. Ouen 348. Londoner gelbe Seife von W. Stein 351. Wasserglashaltige Seife nach Storer 351.

Borax 352. Vorkommen des Kalk-Boraxes in Peru nach H. Reck 352. Borsäuregewinnung in Toskana nach Hofmann 353.

Eisenpräparate 355. Salpetersaures Eisenoxyd nach Stolba 355. Eisenbeize nach Scheurer-Kestuer 356.

Manganpräparate 356. Mangan- und übermangansaure Salze nach Böttger 356. Verhalten des übermangansauren Kalis zu Schwefelsäure etc. nach Böttger 359. Schwarzes Manganoxychlorür nach Péan de St. Gilles 360. Chamaeleonbeize nach Wiederhold 361.

Zinkpräparate 361. Zinkoxyd nach Darlington 361. Zink - oder Kobaltgrün nach Elsner 364.

Bleipräparate 364. Mennige nach Moissenet 364. nach Burton 366. Löslichkeit von Bleivitriol in Salzsäure nach Rowdell 368.

Kupferpräparate 368. Kupferoxydul-Ammoniak als Reduktionsmittel nach Wagner 368. Kupferchlorür und unterschwestigsaures Natron nach Winckler 369. Kupferoxydul nach Böttger 370.

Wolframpräparate 370. Wolframfarben nach Versmann 371.

Uranpräparate 371. Urangelb nach Vogelsang 371.

Chrompräparate nach Hofmann 372. Chromgrün 374. Chromgelb und Chromroth nach Fanzoy 375.

Vanadinpräparate 376. Quellen der Vanadinsäure nach Phipson 376.

Silberpräparate 377. Verhalten des Silberoxydes zu anderen Körpern nach Böttger 377. Einwirkung von Kupferoxydul auf Silbersalze nach Millon und Commaille 378. Verunreinigung des salpetersauren Silberoxydes nach Böttger 380.

Goldpräparate 380. Gewinnung des Goldes aus cyanhaltigen Goldlösungen nach Huber 380. Rothe Modifikation des Goldes nach Knaffl 381.

## IV. Glasfabrikation und Keramik.

### A. Glasbereitung.

Zusammeusetzung des Tafelglases in den verschiedenen Ländern 388. Spiegelglas 389. Lampencylinder 389. Rubinglas nach Knaffl 390. Angreifbarkeit des Glases durch Wasser nach Berthelot 390. Blindwerden und Beschlagen des Glases nach Weber 391. Glasmalereien nach Chevreul und Bontemps 398. Glasversilberang nach Martin 398. Anforderungen an feuerfeste Thone in der Glasfabrikation nach Bischof 399. Darröfen nach Sackur 400. Siemens Regeneratorofen nach Heeren 402 (Glasofen für Spiegelglasfabrikation 406. Flintglasofen 411). Walze für Spiegelglas nach Despret 413. Zange nach Collignon 414. — Literatur 414.

#### B, Keramik.

Feuerbeständigkeit der Thone nach Bischof 414. Feuerfeste Backsteine nach Mène 416. Schwedische Thone nach Bischof 416. Ziegel-

inaschine von Sachsenberg nach/Bachmann 416, von Bailliet 420, von Longley 422, von Eunnett 425. Dampfpresse nach Daelen 426. Glasiren nach Cliff 426. Phosphorsaurer Kalk (Apatit und Sombrerit) zun Porcellanmasse nach H. Schwart 426. Versiberung des Porcellans 427. Steingutfabrikation in England nach Godard 427. Ziegelbrenfofte 428. Künstlächer Sandstein nach Ransome 429. Baumaterialien in London nach Delesse 429. Conservation der Baumaterialien hach Kuhlmann 436.

Literatur. Kolbe, Porcellanmanufaktur in Berlin 432. Minutoli, Töpferweiten in London 1862. Schmitt, Thonwaren in London 1862 433.

# V. Nahrungsmittel.

Getreide, Mehl, Stärke 434. Stickstoff- und Klebergehalt des Getreides und Mehles nach Barral 434. Albumin gegen Dextrin und Arabin nach Günsberg 436. Stärkefabrikation mit Centrifugen 436. nach Stammer 440. nach Gauton 441. Stärkefabrikation nach Hofmann 442. Stärke aus Trichterglitze 442. Enthülsung des Getreides nach Giroud-Dargou 443. Mühlwesen 448.

Brot 448. mit Kohlensäure 443. Brotuntersuchung nach Barral 444. Brot aus Pompeji nach Lucca 444. Brotmaschinen 445. Nachweis

von Alaua and Kupfervitriol nach Hadon 445.

particular frames with

State of the back

Zucker 446. Rübenzuckerfabrikation in Oesterreich 446. in Nordamerika Zuckergewinnung nach Reynoso 447. nach Perier und Possoz 447, nach Riedel 451. Verarbeitung der Melasse nach Stammer 451. nach Nugues 452. Baryt in der Zuckerfabrikation 452. Verbesserungen in der Zuckerfabrikation nach Kessier 454. Feuchte Zucker nach Benner 455. Chromoskop nach Panten 456. Ausnutzung des Dampfes im Vacuumapparat nach Köhler 456. Ablassen von Rübensaftproben nach E. T. 457. Zuckermaschinen in London nach Rühlmann 457. Zuckerformen nach Dufournet 457. Rübenmelasse nach Evrard 457. Verlustquellen bei der Zuckerfabrikation nach Stammer 457. Maschine zum Zerkleinern des Zuckers nach Germain 471. Kalkgehalt des Zuckers nach Hanamann 471. Stärkezucker nach Anthon 471. Prüfung desselben nach Pohl 472. Veränderung des Zuckers während des Kochens nach Monier 472. Einwirkung des Lichtes auf intervertirte Rohrzuckerlösung nach Scheibler 473. Honig nach Kraut 474. Zuckerbestimmung nach Brunner 474.

Gährungsgewerbe 477. A. Gührung im Allgemeinen 477. nach Pasteur 477. nach Lemaire, Joly und Bloudeau 481. Bernsteinsäure und Glycerin in gegohrenen Flüssigkeiten nach Pasteur 481. B. Weinbereitung 493. mit Centrifugalmaschinen nach Reihlen 483. Weingährung nach Mohr 485. nach Béchamp 488. nach Pasteur 490. Aetherarten im Wein nach Berthelot 493. Bouquet nach Berthelot 500. nach Maumené 501. Gase des Weins nach Berthelot und de Fleurieu 501. Gährung des Traubensaftes nach Pasteur 501. Verhalten des Sauerstoffs zum Weine nach Maumené und Berthelot 504. Gebrauter wein nach Nicklès 506. Weinklärapparat nach Vollmar 506. Bestimmung von Weinstein, Weinsäure und Kali im Wein nach Berthelot und Fleurieux 508. Untersuchung österreich. Weine nach Pohl 510. Galli-

stren nach Pohl 511. Weinuntersuchung nach Vogel 512. Weinsäurebereitung nach Hofmann 512. Roher Weinstein und geine Verfälschungen nach Schnitzer 519. Ammoniakgehalt des Weinsteins nach A. Vegel 526/ C. Bierfabrikation 526. Untersuchung der Gerste nach Lermer 526, nach Kaiser 528, des Hopfens nach Lermer 528. Maledarre nach Tonnar 529. Scheibenkühler von Pontifex 532. - Röhrenkühler nuch Briddle 533. Vorrichtung zum Abkühlen und Erwärmen von Wärze nach Newton 585. Nachkähler von Baudelot 586. Steel's Maischapparat nach Habich 536. Dickmaischen nach Hanamann 536. Kühlgeläger nach Lermer 586. Ermittelung des Pikrotoxins im Biere nach Schmidt 589. D. Spiritusbereitung 589. Mineralspiritus nach Payen 539. nach Mallet 540. Saccharifikation der Cerealien nach Pesier 541. der Kartoffelmaische nach Greuven 541. Rübenelkohol nach Cabasse 541. Ebuilioskop nach Bossard-Vidal 542. mach Wagner 545, - Literatur. Lehrbuch der Spiritusfabrikation von U. Schwarzwäller 546. Die direkte Besteuerung des Spiritus von Janke 546. E. Essigfabrikation 546. nach Hofmann 546.

Milch 546. Dialyse nach A. Müller 546. Scalded Milk nach Müller 548.

Butterfass nach Pintus 549. Prüfung der Butter nach Horsley und
Ballard 550. Milchprobe von Vogel 551. nach Casselmann 552.

Käse 552. Fabrikation der Käse von Roquefort nach Blondeau 552.

Fette Oele 555. Darstellung derselben mittelst Schwefelkohlenstoff nach Lunge 555, nach Heyl 562, nach Bonière 562, nach Deis 568. Maschinen zur Oélfabrikation nach Rühlmann 564. Raffiniren des Rüböls nach Johnson 564. Elaeometer nach Vogel 565. Prüfung der Oele nach Hauchecorne 566.

Technologie des Wassers 567. Eisapparate nach Weber 567. nach Grüneberg 567. nach Pouillet 368. nach Kirk 568. Comprimiter Schnee nach Kropff 568. Eishütte nach Salzmann 568. Wasserleitung in Städten 568. Wasserfiltration 571. Wasserversorgung und Wasserverbrauch 573. Neogazogene nach Herpin 573. Refnigen von kalkhaltigem Wasser nach E. Wagner 573. Filtrirapparat nach Cavonicat 573. Härtebestimmung des Wassers nach Wood 573. Bleiröhren für die Wasserleitung nach Kersting 573. Präparirung der Bleiröhren nach Schwarz 574. Verhalten von Zinn und Blei zu Kochsalz nach C. Reichelt 574. Widerstandskhigkeit des Bleies gegen den Dampfstrom nach Lermes 574. Lufthaltiges destillirtes Wasser nach Russel 574. nach Normandy 574. Kesselstein 575. — Desinfektion nach A. Müller 575. nach Le Voir 575. nach Hofmann 676.

# VI. Gespinnstfasern.

Flachs 578. Hechel- und Schwingmaschine nach Rowan 578. nach Friedländer 578. Wergschwingmaschine nach Friedländer 579. Brechund Schwingmaschine nach Newton 579. nach Mertens 582. Röstverfahren des Flachses 582. Flachsbereitung nach Marshall 582. Juteindustrie nach Alcan 583.

Wolle 583. Schwefelgehalt derselben nach Grothe 583. Entfetten der Wolle mittelst Schwefelkohlenssoff nach Payen 585. Unterscheidung von Wolle und Seide nach Grothe und Weber 588. Zerlegen von Lumpen gemischter Zeuge in ihre Componenten nach Ward 590.

- a) Farbstoffe 590. Theerfarben 590 (nach Hofmann 590. 592. Anilinroth 593. Anilingelb 594. Anilinbraun 596. schwarz 596. Anilinblau 596. Farben aus Phenylsäure 598. Untersuchungen über die metallhaltigen Anilinderivate nach H. Schiff Rolle der Arsensäure bei der Erzeugung von Anilinroth Salzsaures mach Bollev 600. Rosanilin nach Delvaux Fuchsindarstellung mittelst Arsensäure nach Habedank 601. Rubis imperial nach Dollfus 602. Anilinrothbereitung nach Williams 602. Roth aus Disulsophenylcarbamid nach Crosley 602. Naphtalinfarben nach Schiff 602. Naphtalingelb nach Newton 603. - Nitrobenzol nach Vohl 603. Anilinbereitung nach Kremer 604. nach Vohl 604. nach Wagner 605. - Literatur: Dussance, Theerfarben 605. Kletzinsky, Anilin 605). Chinolin- und Lepidinblau nach Hofmann 605. Gelbe Pflanzenfarbstoffe aus Fisetholz nach Bolley 608. Safflorgelb nach Stein 609. nach Bolley 610. Moringerbsäure nach Hlasiwetz und Pfaundler 610. Rufimorsäure nach Wägner und Bolley 611. Krapp nach Weil 611. Prüfung des Krapp nach Thibierge 612. Krappfarbstoff nach Hofmann 612. Flechtenfarbstoffe nach de Luynes 612, nach Hofmann 615.
- b) Fürberei und Zeugdruck 615. Theorie des Färbens nach Crum 615. Rothbeize nach Sacc 615. Murexidfärberei 616. Färben gemischter Gewebe nach Parker 616. Färben und Drucken mit Anilinfarben 616 und 618. mit Indigo nach Leese 617. Mechanisch befestigte Farben im Druck 618. Kuhkothsurrogate 619. Anwendung der Photographie im Zeugdruck nach Thierry-Mieg 619. Galvanischer Zeugdruck nach Merget 619. Aetzen von Druckwalzen nach Gaiffe 619. Ausringemaschine nach Eastwood 619. Albumin nach Cailletet 620. Preisfragen 621.

Tinte, schwarze nach Link 621. blaue nach Vogel 621. unzerstörbare nach Lucas 622. Banknotenfälschung nach Storer 623.

Bleicherei nach Sprengel 623. nach Chevreul 627.

Papierfabrikation 628. Papiermaterial nach Thiel, Rudel, Schinz etc. 628. Kochkessel nach Clark 628. Reinigen der Fasern nach Lloyd 629. Knotenfänger nach Amos 631. nach Watson und Millbourn 631. Holzpapier nach Kühnert 632. nach Newton 635. Trockuen des Papieres nach Saunders und Millbourn 639. Pergamentpapier 640. mit Jodsäure nach Kämmerer 641. Marmorirtes Papier nach Sauerwein 641.

## VII. Gerberei, Leimfabrikation.

Verarbeitung von Kautschuk und Guttapercha, Firniss und Kitt, Holzconservation.

Gerberei 643. Gerbstoffbestimmung nach Wildenstein 643. nach Risler-Beurat 643. nach Gerland 644. nach Handtke 644. Gerbematerialien nach Thiehl 645. Maschine für die Vorbereitungsarbeiten der Gerberei nach Jullien 645. Juftenleder nach Wagmeister 645. Theorie der Gerberei nach Reischauer 646. Lederfabrik von Bevington 647. Firnisse und Harze 651. Copalfirniss nach Violette 651. Copal nach Worlée und Henkel 655. Lederlack nach Wiederhold 655. Terpentingewinnung in Frankreich nach Violette 656. nach Thiel 659. Collodiumfirniss nach Bernhard 659.

Literatur: Stegmüller, Lackfirnissfabrikant 659.

Guttapercha und Kautschuk nach Thiel 659. Bleichen der Guttapercha nach Kopp 659.

Holzconservation 660. nach Rottier, Schwarz, Stevenson, Jouvin, Resch 661.
Reizen des Holzes mit Alkalipermanganat nach Wiederhold 662.

### VIII. Leucht- und Heizstoffe.

#### a) Beleuchtung.

- Talg und Stearin 663. Verseifung mittelst überhitzten Wassers 663. Verseifung der Fette mit Seifen und wasserfreien Basen nach Wagner 665. Verseifung mit Thonerde 666. Vermehrte Gewinnung von Fettsäure nach Brudenne 667. Fabrikation der Stearinkerzen nach Belhommet 669.
- Wachs 670. Verfälschung desselben nach Dullo 670.
- Petroleum 671. Merkantilisches 671. Zusammensetzung des amerikanischen Erdöles nach Pelouze und Cahours 672. Untersuchung desselben nach Bolley 673. nach Kletzinsky 674.
- Paraffin- und Solarölindustrie 674. nach Hofmann 675. Torfprodukte nach Jacobi 675. nach Thenius 675. Mineralöle nach E. Kopp 675. Braunkohlenprodukte nach Thenius 675. Vergleichung des Petroleums mit der Solarölindustrie nach Jacobi 675. Destillirapparate nach Lahore 678. nach Williams 680. nach Regnault 682. Sägespänofen nach Walter 684. Torföle nach Breitenlohner 686. Voigt's Mischapparat nach Grätzel 694. nach Jacobi 696. Schwefelgehalt ätherischer Leuchtstoffe nach Vohl 696.
- L teratur: Wagner, Paraffin- und Solarölindustrie 698. Unger, Verwerthung der Braunkohle 698.
- Lampen 698. Moderateurlampen nach Thibault und Grousteau 698. Elektrisches Licht nach Reynaud 700. Erdöllampen nach Buchner 700. Sicherheitslampen 700.
- Gasbeleuchtung 701. Reichmann's Versuche über Destillation der Steinkohle mit Kochsalz 701. Untersuchung über Gaskohlen nach Schilling 701. Torfgas nach Thenius 702. Holzgas nach Reissig 702. Petroleumgas nach Thompson und Hind 702. nach Zängerle und König 702. nach Bolley 704. nach Schiele 707. Gasretorte nach Gurney 708. nach Geith und Schnuhr 710. Neuer Apparat zur Gaserzeugung nach Evans 710. Gasreinigung nach Phipson 711. nach Cleland 713. Condensationswasser nach Laming 713. Bestandtheile des Theers nach Schorlemmer 714. Carbolsäure nach Lemaire 714. Gasuhr nach Krunschröder 714. Sonnenbrenner 717. Brenner nach Webster 718-Entzündungstemperatur nach Frankland 718. Bestimmung des Schwe. felkohlenstoffs im Leuchtgas nach Evans und Letheby 719. Natron im Steinkohlengas nach Vogel 722. Carbonisiren des Gases nach Brooman 722. nach Gloesner und Farrenc 724. nach Evans 724. nach

Bowditch:725.	Carbonisiren der Luft mach Mongruel 727: Lauch	ŀ
gas izum Helzer	nach Schnuhr 729. Einfluss der Drahtgitter auf de	n
Heizeffekt der l	lamme nach Vogel 729.	
Literatur: W. Reiss	g, Holz- und Torfgasbeleuchtung 780. Wagner, Hand	l-
und Lehrbuch	ler Technologie, Bd. V. 780.	
Photometrie 780. na	ch Vogel, Zängerle, Ramdohr 780.: nach Zincken 781	١.
	741. nach Blochmann 741.	
1	The state of the second to a consequence of the	

b) Heizung.

Torf und Holz 747. Comprimiter Torf nach Versmann 747. nach Jacobi 749. Irländische Torfbereitung nach Brunton 749. Torf als Brennmaterial nach A. Müller 750. Ausbieutung des Stirlinger Moors nach Thenius 750. Zusammensetzung des Torfes nach Hofmann 750. Holzverkohlung nach Percy 751. Heizkraft des Kiefernholzes nach Brix 751.

Literatur: Schenck, Torfverwerthung 751.

Stein- und Braunkohle nach Struve 751. Koksbereitung nach Percy 751. Wirkung der Lösungsmittel auf Steinkohle nach de Marsilly 751. Verwitterung der Steinkohlen nach Grundmann 752. Koksöfen 753. nach Gobiet 753. nach de Chaubry 753. Reinigen des Koks nach Kopp 759. nach Cadiat 759. Briquettesfabrikation nach Henoch 760. Steinkohlenproduktion 760.

Literatur: Oppler, künstliche Brennstoffe 761. Perutz, Wärme- und Brennmaterialien 762. Hartmann, Brenn- und Feuerungsmaterialien 762. Hartmann, Brennmaterialien 762. Einsiedel, Brennmaterial-Ersparung

762. Plattner, Vorlesungen über Hüttenkunde 762.

Feuerungen 762. nach Corbin-Desboissières 762. nach Longbottom 763. nach Tresca 764, nach Bonnet 764. Heisversuche nach Sauerwein und Hartig 764. Siemens' Regeneratorofen nach Heeren 764, Sohmelztemperaturen nach Debray und Deville 765.

Literatur: Havrez, Fours et fourneaux 767.

Zündrequisiten 767. nach Hofmann 767. nach Schrötter 768. nach Dumas 769. Phosphorfseie Zündmasse 769. Versuche von Peltzer 769. von R. Böttger 769.

## I. Gruppe.

# Chemische Metallurgie.

#### Indium.

F. Reich und Th. Richter 1) (in Freiberg) geben eine vorläufige Notiz über ein neues Metall, welches sie, weil es in dem Spectroskope eine indigblaue Linie zeigt, Indium nennen. gefunden in zwei Erzsorten, die im Wesentlichen aus Schwefelkies, Arsenkies, Blende und etwas Bleiglanz bestanden, aber auch, neben erdigen Substanzen und Kieselsäure, Mangan, Kupfer und geringe Mengen von Zinn und Kadmium enthielten; diese Erze waren zuvor geröstet und dadurch von dem grössten Theile des Schwefels und Arsens befreit, dann mit Salzsäure übergossen, zum Trocknen gebracht und destillirt worden. Das erhaltene unreine Chlorzink ergab bei der Untersuchung im Spectroskope kein Thallium, dagegen eine bisher unbekannte blaue Linie. Die Verf. erhielten das neue Metall als Chlorid, als Oxydhydrat und in metallischem Zustande. Form erschien es bleigrau, ductil und sehr weich, gab vor dem Löthrohr einen gelblichen Beschlag, der mit Kobaltlösung befeuchtet und erhitzt, sich nicht verändert. Die saure Lösung des Chlorids wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt und aus derselben Lösung durch

<sup>1)</sup> F. Reich u. Th. Richter, Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 441; XC p. 172; Dingl. Journ. LXX p. 77; Moniteur scientif. 1863 p. 718; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1592; Polyt. Notizbl. 1863 p. 302; Chem. Centralbl. 1863 p. 799.

Wagner, Jahresber. IX.

Ammoniak das Oxydhydrat gefällt. Das trockne Chlorid ist in hohem Grade hygrometrisch 1).

### Rubidium 2).

Das Rubidium ist fast immer von dem Caesium und dem Thallium begleitet; so fand es R. Böttger<sup>3</sup>) in verschiedenen salinischen Mineralwassern, unter andern in dem sogenannten Mutterlaugensalze des Nauheimer Sprudels, ferner im Badesalze von Orb in Bayern u. s. w. O. D. Allen<sup>4</sup>) fand das Rubidium im amerikanischen Lepidolith (von Hebrun in Maine) in der Menge von 0,24 Proc., Blake<sup>5</sup>) wies es im Triphylin nach.

R. Buns en 6) stellt das metallische Rubidium aus den Rückständen von der Bereitung des Lithiums aus Lepidolith dar und scheidet es vom Caesium durch Weinsäure. (Das Rubidiumbitartrat ist in Wasser schwerer löslich als die entsprechende Caesiumverbindung.) Das Bitartrat wurde im Kaliumofen reducirt. Die Reduction erfolgte schwerer als die des Natriums, leichter als die des Kaliums. Das Rubidium schmilzt bei 95,6° (Kalium bei 62,5°, Lithium bei 180°) und brennt auf Wasser.

Verbindungen des Rubidiums sind dargestellt und untersucht worden von J. Piccard 7) und von Grandeau 8).

### Caesium 9).

S. W. Johnson und O. D. Allen 10) bestimmten das Aequivalent des Caesiums (durch Chlorbestimmung des Caesiumchlorürs) und fanden die Zahl 133; sie corrigirten Bunsen's An-

<sup>1)</sup> Bahr entdeckte kürzlich in einem, dem Orthit ähnlichen, schwedischen Mineral ein neues Metall, das Wasium genannt wurde. Vergl. Poggend. Annal. 1863 p. 417; Moniteur scientif. 1863 p. 763 u. 921.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 1.

<sup>3)</sup> Privatmittheilung.

<sup>4)</sup> O. D. Allen, Sillim. Journal (2) XXXIV p. 367; Journ. f. prakt. Chem. LXXXVII p. 480; Chem. Centralbl. 1863 p. 463.

<sup>5)</sup> Blake, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 192.

<sup>6)</sup> R. Bunsen, Compt. rend. LVI p. 188; Bullet. de la société chim. 1863 p. 65; Polyt. Centralbl. 1863 p. 623; Chem. Centralbl. 1863 p. 463.

<sup>7)</sup> J. Piccard, Journ. f. prakt. Chem. LXXXVI p. 449-460; Chem. Centralbl. 1863 p. 259.

<sup>8)</sup> Grandeau, Annal. de chimie et de phys. LXVII p. 156-236.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1862 p. 1.

<sup>10)</sup> S. W. Johnson u. O. D. Allen, Moniteur scientif. 1863 p. 581; Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 4.

gaben über das Caesiumspectrum, welches vielleicht 1) nach der Zahl, Farbe und Schärfe seiner Linien das schönste unter allen Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle ist. R. Bunsen 2) lieferte weitere Beiträge zur Kenntniss des Caesiums. Aus 150 Hektolitern des Thermalwassers der Murquelle in Baden-Baden erhielt er nur 1,5 Grm. Chlorcaesium, mit welchem er das Acquivalent zu 132,99 bestimmte. Man wird daher das Atom des Caesiums im Mittel aus diesen Zahlen bis auf die Zeit einer noch genaueren Bestimmung zu 133,0 aunehmen können. O. D. Allen 3) fand das Caesium im amerikanischen Lepidolith (von Hebrun in Maine), welcher dem von Penig in Sachsen ähnlich ist, in der grossen Menge von 0,3 Proc.; Blake 2) fand es im Triphylin.

#### Thallium 5).

Das Vorkommen des Thalliums in der Natur schien sich seither nur auf einige wenige Kupfer- und Schwefelkiese, besonders auf die in Belgien unweit Theux, Namur und Philippeville, ferner auf die von Alois (Dép. Gard) und einige in Spanien vorkommende Pyrite, desgleichen die bei Stolberg unweit Aachens vorkommenden und die aus dem Rammelsberge bei Goslar am Harz stammenden, sowie auf einige Lipari'sche Rohschwefelsorten zu beschränken, durch deren Verwendung zur Bereitung von schwefliger Säure es in Schwefelsäurefabriken spurenweis zum Theil in den sogenannten Bleikammerschlamm gelangte, zum Theil schon vorher mit anderen flüchtigen Stoffen, insbesondere mit arseniger Säure vermischt, in der unmittelbar hinter den Kiesöfen befindlichen Vorkammer des eigentlichen Bleikammersystems als Flugstaub, in Form von schwefelsaurem Thalliumoxyd sich ablagerte. In solchem Bleikammerschlamme ward dieser Elementarstoff

$$\frac{7+39}{2}=23$$

und Kalium, Rubidium (Aeq. = 85,36) und Caesium):

$$\frac{39 + 133}{3} = 86.$$

<sup>1)</sup> Die Aequivalentzahl 133 bringt Caesium in eine Triade mit Rubidium und Kalium. Wir haben dann zwei Alkalitriaden, nämlich Lithium (Aeq. = 7), Natrium (Aeq. = 23) und Kalium (Aeq. = 39,1):

<sup>2)</sup> R. Bunsen, Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 161-169.

<sup>3)</sup> O. D. Allen, Sillim. Journ. (2) XXXIV p. 367; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVII p. 480; Chem. Centralbl. 1863 p. 463.

<sup>4)</sup> Blake, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 192.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1862 p. 3.

bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lam v als ein eigenthümliches neues Metall erkannt, von ihm in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Durch Kuhlmann in Lille, Hasenclever in Aachen und Hüttendirector Knocke in Oker in den Besitz ausreichender Quantitäten solchen Flugstaubes und Kammerschlammes gelangt, bemühte sich R. Böttger 1), der sich überhaupt um das Studium des Vorkommens und der Eigenschaften des Thalliums höchst verdient gemacht hat, aus denselben das Thallium auf eine wo möglich recht einfache und expeditive Weise zu gewinnen. das Thallium auch von Böttger neben Rubidium und Caesium in verschiedenen salinischen Mineralwässern, so in dem Nauheimer Sprudel, im Mutterlaugensalz der Soole von Dürrenberg, im Badesalz von Orb in Bayern angetroffen worden. Ferner fand G. Werther?) das Thallium im käuflichen Tellur, Herapath 3) in vielen Wismuthpräparaten; Crookes in manchem metallischen Kupfer und Kupferlegirungen (ein Gehalt an Thallium macht das Kupfer brüchig). in einigen Sorten käuflichen Kadmiums und den daraus dargestellten Präparaten, namentlich dem Schwefelkadmium.

Was die Gewinnung des Thalliums betrifft, so beschreibt R. Böttger<sup>4</sup>) dieselbe aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken, ferner aus dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik in Oker bei Goslar<sup>5</sup>), worüber auch Kuhlmann<sup>6</sup>) Mittheilung macht. Man fällt das Thallium aus seiner Lösung entweder als Schwefelthallium, oder mittelst Platinchlorid als

G. Werther, Journal f. prakt. Chemie LXXXIX p. 180.
 Herapath, Pharm. Journal IV p. 302; Répert. de chim. appl.

1863 p. 58; Dingl. Journ. CLXIX p. 40.

6) Kuhlmann, Compt. rend LVI p. 171; Journ. f. prakt. Chemie

LXXXVIII p. 443; Polyt. Centralbl. 1863 p. 552 u. 958.

<sup>1)</sup> R. Böttger, Festschrift zur Jubelfeier der Senckenbergischen Stiftung am 18. August 1863 p. 1; Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 378; XC p. 145; Dingl. Journ. CLXX p. 75; Polyt. Notizbl. 1863 p. 306; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1238; Chem. Centralbl. 1863 p. 669.

<sup>4)</sup> R. Böttger, Festschrift der Senckenbergischen Stiftung vom 18. Aug. 1863 p. 4; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 151; Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt 1861/62 p. 60; Dingl. Journ. CLXVIII p. 444; Polyt. Centralbl. 1863 p. 965; Polyt. Notizbl. 1863 p. 136; Chem. Centralbl. 1863 p. 409.

<sup>5)</sup> R. Böttger, Jahresbericht des phys. Vereins zu Frankfurt 1861/62 p. 65; Bullet. de la société chim. 1863 p. 451; Répert de chim. appl. 1863 p. 298; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 22; Dingl. Journ. CLXVIII p. 438; Polyt. Notizbl. 1863 p. 129; Chem. Centralbl. 1863 p. 404.

Thalliumplatinchlorid oder endlich mittelst Zink als metallisches Thallium.

Die nüheren Angaben über die Reindarstellung des Thalliums, so wie seine Eigenschaften und seine Verbindungen sind in den citirten Quellen oder auch in Fresenius' trefflicher Zeitschrift für analytische Chemie 1) nachzusehen, wo sich eine Zusammenstellung aller neueren Arbeiten über das Thallium findet.

Ueber die Priorität der Entdeckung des Thalliums hat sich ein Streit erhoben; während Dumas<sup>2</sup>) das Hauptverdienst der Entdeckung seinem Landsmanne Lamy zu vindiciren sucht, recapitulirt Crookes<sup>3</sup>) die Thatsachen in ihrer historischen Reihenfolge, um dadurch seine gerechten Ansprüche der Priorität geltend zu machen.

#### Magnesium.

Alle bisher angestellten Versuche, das Magnesium im Grossen darzustellen und es dadurch in den Kreis der technisch verwerthbaren Metalle einzuführen, sind erfolglos geblieben 1). Vielleicht sind die Bemühungen Ch. Tissier's 5), das Magnesium aus dem Doppelfluorür von Magnesium und Natrium durch dasselbe Verfahren zu extrahiren, das man zur Darstellung des Aluminiums aus dem Kryolith anwendet 6), von besserem Erfolge gekrönt. Es ist bekannt, dass Fluornatrium sehr leicht durch Kalkhydrat zersetzt wird unter Bildung von Natronhydrat und unlöslichem Fluorcalcium. Auf diese Weise verwerthet man jetzt die Rückstände von der Fabrikation des Aluminiums aus Kryolith:

2) 6 Na Fl + 6 Ca O, HO = 6 Na O, HO + 6 Ca Fl.

Lässt man anstatt des Kalkes Magnesia auf das Fluornatrium einwirken, so ist der Vorgang ein anderer und zwar folgender:

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 199—212.
 Dumas, Compt. rend. LV p. 866; Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 1862 p. 477.

<sup>3)</sup> Crookes, Philos. Magazine, 1863, May p. 275; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 19; Moniteur scientif. 1863 p. 580.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1859 p. 1.

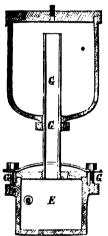
<sup>5)</sup> Ch. Tissier, Compt. rend. LVI p. 848; Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie, 1863 p. 319; Journ. f. prakt. Chem. LXL p. 50.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1855 p. 2; 1856 p. 4.

Letzteres Doppelfluorür soll nun zur Darstellung von Magnesium dienen:

Das Fluornatrium dient wieder zur Bereitung des Doppelfluorürs. Eben so beachtenswerth wie vorstehende Versuche von Tissier sind die von Ed. Sonstadt<sup>1</sup>), welcher das Magnesium aus Chlormagnesium nit Kochsalz eindampft und schmilzt und das Chlormagnesium-Doppelsalz dann in einem schmiedeeisernen Tiegel durch Natrium zersetzt. Das Kochsalz lässt sich vortheilhaft nur durch Chlorkalium ersetzen. Das durch Zersetzung des Doppelsalzes mit Natrium erhaltene rohe Magnesium wird behufs der Reinigung in einem besonderen Apparate (Fig. 1) der Destillation unterworfen. Derselbe besteht





aus zwei, durch ein Rohr oder durch Kanäle mit einander verbundenen Gefässen: diese Gefasse müssen beide für die Dauer des Destillationsprocesses luftdicht geschlossen werden. Das eine derselben, welches das rohe Magnesium enthält, wird in einem Ofen angebracht und mit dem Brennmaterial umgeben; das andere Gefäss befindet sich unmittelbar darunter ausserhalb des Ofens. Nachdem das robe Magnesium in das obere Gefäss gebracht und der Apparat luftdicht geschlossen worden ist, leitet man einen Strom trockenes Wasserstoffgas durch die beiden Gefässe, zu welchem Zweck in jedem derselben eine kleine Oeffnung gelassen wurde. Wenn sämmtliche Luft durch das Gas ausgetrieben ist, verschliesst man diese Oeffnungen durch Eintreiben von Stahlpfropfen, lässt jedoch in dem Pfropf des unteren Gefässes eine

sehr kleine Oeffnung, damit, wenn der Apparat erhitzt wird und das Gas sich ausdehnt, der Ueberschuss desselben entweichen kann. Letztere Oeffnung kann durch einen genau hineinpassenden Draht geschlossen werden. Nachdem der Apparat beschickt und vorgerichtet

<sup>1)</sup> Ed. Sonstadt, Chemical News, 1863 no. 189; Dingl. Journ. CLXX p. 115. (Vergleiche ferner über Sonstadt's Verfahren der Magnesiumbereitung II. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 17; Dingl. Journ. CLXIX p. 442; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1513; Schwarz erinnert an das Stassfurter Mineral, den Tachhydrit, CaCl + 2 MgCl + 12 HO, der sich vielleicht zweckmässig zur Magnesiumbereitung verwenden lasse.) —

ist, zündet man das Feuer um das obere Gefass herum an, und entzündet das aus der erwähnten kleinen Oeffnung entweichende Wasserstoffgas, welches man so lange brennen lässt, bis es von selbst verlöscht, wornach man die Oeffnung mittelst des Drahtes verschliesst. Das untere Gefäss wird während des Processes äusserlich mit Wasser abgekühlt. Das Gefäss, welches das Magnesium enthält, muss auf eine sehr helle Rothglühhitze, nahezu auf die Weissglühhitze gebracht und diese Temperatur so lange unterhalten werden, bis das untere Gefäss dessenungeachtet kühler wird, als es am Anfange des Processes war. Nach beendigter Operation nimmt man den Apparat aus dem Ofen und lässt ihn erkalten: wenn man ihn dann auseinander nimmt. wird man das Magnesium als eine mehr oder weniger feste Masse im unteren Gefässe finden. In der Abbildung bezeichnet A einen schmiedeeisernen Tiegel; B ist der auf denselben geschraubte schmiedeeiserne Deckel: C.C ist ein schmiedeeisernes Rohr, welches den Tiegel mit dem Condensator verbindet und bei D luftdicht in den Tiegel geschraubt ist. E ist der schmiedeeiserne Condensator mit einem Loch e von 1/4 Zoll Durchmesser, welches mit einem eisernen Pfropf verschlossen wird: F ist der auf den Condensator mittelst Schraubenbolzen G befestigte Deckel. -

H. Sainte-Claire Deville und H. Caron 1) beschreiben die Darstellung des Magnesiums und dessen Eigenschaften. Sie erhalten das Metall durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Natrium zum Rothglühen. Das Chlormagnesium wurde nach dem von Bunsen<sup>2</sup>) beschriebenen Verfahren durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Chlormagnesium und Salmiak und Schmelzen des Rückstandes in einem Tiegel erhalten. Das Chlormagnesium ist dem Chlorzink sehr ähnlich und wie dieses flüchtig. stoffstrome im Porcellangefässe haben es die Verf. destilliren und als eine farblose butterähnliche Masse erhalten können, die beim Erkalten glänzende Krystallblätter bildete. Dem Chlormagnesium haften hartnäckig kleine Mengen von Salmiak an, daraus lässt sich das fast constante Vorkommen von Stickstoff im Magnesium, welches aus vollkommen reinem Chlorid bereitet wurde, erklären. Bei der Darstellung des Magnesiums bedienen sich die Verf. als Flussmittel des gereinigten, natürlichen Fluorcalciums. Man findet im Handel leicht Flussspath in klaren, oft selbst farblosen Krystallen; diese pulvert man fein, befeuchtet das Pulver mit concentrirter kalter Schwefelsäure und wäscht dann nach einigen Tagen mit viel Wasser aus; auf diese Weise löst

2) Bunsen, Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXII p. 137.

<sup>1)</sup> H. Sainte-Claire Deville u. H. Caron, Annal. de chim. et de phys. (3) LXVII p. 340; Chem. Centralbl. 1863 p. 993.

man ausser Kieselsäure eine bestimmte Menge Phosphorsäure, welche stets den Flussspath begleitet. Man trocknet dann das Pulver und glüht es bei beginnender Rothglut. Um das Magnesium zu erhalten. mischt man 600 Grm. Chlormagnesium, 480 Grm. Flussspath und 230 Grm. Natrium rasch unter einander; das Natrium muss vorher ganz vom Steinöle befreit und in Stücke von 1-2 C.-C. zerschnitten Dieses Gemenge trägt man, ohne Gefahr, in einen vorher zur Rothglut erhitzten Tiegel ein, schliesst ihn mit seinem Deckel und legt auf diesen einen Ziegel oder ein eisernes Gewicht, um ihn während der in den ersten Minuten etwas stürmischen Reaction in seiner Lage zu erhalten. Ist diese vorüber, so nimmt man ihn weg, und findet in dem Tiegel eine leichtslüssige Masse aus unzersetztem Chlormagnesium, Kochsalz und Flussspath, aber ohne Spur Metall, denn dieses ist in mikroskopischen Tröpfehen in der Schlacke vertheilt. Mit einem dicken und sehr reinen eisernen Stabe macht man das Gemisch inniger und homogener und stösst die an der Tiegelwand haftenden Massen hinab. Man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, lässt ihn einige Augenblicke erkalten, schüttet auf die rothe Flüssigkeit reines und trockenes Flussspathpulver in kleinen Portionen, um das Erkalten zu beschleunigen, und rührt zugleich die Masse, die teigig wird, mit dem Eisenstabe um. Es erscheinen dann Metallkügelchen, welche der Stab zu grösseren vereinigt, und wenn man gut gearbeitet hat, so ist beim vollständigen Festwerden der Schlacke alles oder fast alles Magnesium zu einem grossen, auf der Salzmasse schwimmenden Klumpen vereinigt. Ein wenig Schlacke überzieht das Metall und schützt es vor der Einwirkung der Luft, so dass es sich nie entzündet; sollte dies geschehen, so kann man das Verbrennen durch Aufschütten von Fluorcalcium unterdrücken. Man zerschlägt den erkalteten Tiegel und trennt das Magnesium leicht durch einige Hammerschläge. Regulus und einige Kügelchen, die man leicht aus der Salzmasse gewinnt, wiegen 92 Grm., nahezu 3/4 der Menge Magnesium, welche das angewandte Natrium hätte liefern sollen. Hat sich das Metall schlecht vereinigt, so stellt man den Tiegel wieder ins Feuer und rührt die flüssige Masse wieder, bis man seinen Zweck erreicht. Auf alle Fälle muss man das Umschmelzen wieder vornehmen, und gewinnt dann immer noch etwas Magnesium, so dass die Verf. auf 100 Grm. Natrium oft bis zu 45 Grm. rohes Magnesium darstellen konnten.

Die Verf. beschreiben noch eine ältere, von ihnen schon früher befolgte Methode, nach welcher das Chlormagnesium mit Kochsalz oder besser einem Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium (Wöhler) und Fluorcalcium geschmolzen wird. Um das Magnesium in Barren zu erhalten, schmilzt man die rohen Massen mit einem Gemenge von Chlormagnesium, Kochsalz und Fluorcalcium und macht die Schlacke

durch Zusatz von mehr Fluorcalcium so dickflüssig, dass man das Metall in eine Form abgiessen kann, wenn die Schmelze fest zu werden beginnt. - Sicherer ist vielleicht folgendes Verfahren. schmilzt 60 Grm. Kochsalz und 75 Grm. Chlorkalium, giesst die Masse auf reines Eisenblech aus, zerschlägt sie nach dem Erkalten und trägt sie zugleich mit den vorher durch Salpetersäure gereinigten Metallkügelchen in einen warmen Tiegel ein. Wenn Alles im Flusse ist, schwimmt das Metall oben auf; beginnt aber die Salzmasse fest zu werden, so wird das Magnesium dichter und sinkt zu Boden, wo es einen einzigen Regulus bildet. Das Magnesium ist selbst dann noch nicht rein, es enthält noch Kohle, Silicium und Stickstoffmagnesium; um es absolut rein zu erhalten, muss man es destilliren. Das Magnesium schmilzt nahe beim Schmelzpunkte des Zinks. Etwas oberhalb dieser Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit heller Flamme. in welcher von Zeit zu Zeit indigblaue Funken auftreten, besonders wenn man Knallgas auf das verbrennende Metall leitet. Die Verbrennung des Magnesiums verläuft mit allen am Zink beobachteten Erscheinungen, die ein flüchtiges Metall mit festem und unschmelzbarem Oxyd charakterisiren. Auch lassen sich im Spectralapparat alle Magnesiumlinien in grösster Schönheit beobachten. Diese Eigenschaft des Magnesiums giebt zu einem sehr glänzenden Collegienexperiment Anlass; wenn man Magnesiumfeile in den horizontalen Strom einer Gas- oder besser Glasbläserlampe wirft, so verbrennt das Metall mit ausserordentlich hellen Funken und unter Bildung einer Wolke von weissem Rauche. Die Dichte des Metalls ist == 1.75. Das rohe Metall ist spröde, das reine sehr ductil und giebt sehr glänzende Bleche von bläulicher oder vielmehr violetter Farbe, wenn sie polirt sind. Es läuft an der Luft an, aber nicht schneller als das Zink, und die Veränderung geht nie tief. Draht lässt sich aus dem Metalle nicht ziehen, weil cylindrisch gegossene Barren immer hohl bleiben. Das geschmolzene Metall ist teigig, wenig beweglich und lässt sich sehr schwer formen; auch lüsst sich sein Schmelzpunkt nur wenig übersteigen, ohne dass es an der Luft sich entzündet. Deshalb konnte weder seine Zähigkeit noch seine elektrische Leitungsfähigkeit bestimmt werden. Die Bildung von Magnesianebel ist ein Zeichen seiner Flüchtigkeit, die sich leicht demonstriren und zu seiner Reindarstellung benutzen lässt. Das Magnesium geht nahezu bei derselben Temperatur in Dampf über, wie das Zink, und kocht wie dieses. Die Verf. haben das Magnesium leicht in Portionen von 30 Grm. in den von ihnen bei der Erzeugung hoher Temperaturen gebrauchten Kohlenapparaten destillirt. Magnesium rein, so lässt es keinen Rückstand, das sublimirte Metall ist weiss und von einer kleinen Menge Oxyd umgeben. Das unreine binterlässt eine schwarze, sehr leichte und sehr complexe, nicht näher

bestimmte Substanz, und dann ist das Metall mit kleinen farblosen und durchsichtigen Nadeln bedeckt, die an der Luft schnell in Ammoniak und Magnesia übergehen. Zur Destillation des Magnesiums bedienten sich die Verf. eines Apparats, der aus einem irdenen strengflüssigen, möglichst gut glasirten Rohre bestand, in welches ein 4-5 Ctm. im Lichten haltendes Kohlenrohr möglichst gut passte. Der Raum zwischen beiden war mit feinem Sande ausgefüllt und beide Enden mit Thon verkittet. Beide Röhren waren gleich lang und concentrisch. Das Kohlenrohr konnte durch eingeschliffene Kohlenpfröpfe dicht verschlossen werden; diese werden von zwei Glasröhren durchbrochen. Mit einem Kitte aus Thon und Kuhhaar werden alle Oberflächen überzogen, so dass sie selbst keinen Wasserstoff durchdringen lassen. Apparat wird stark geneigt in einen hinlänglich weiten, gut ziehenden Ofen gelegt, so dass die Enden mindestens 15 Ctm. vorstehen. bringt dann das Kohlenschiffchen mit dem Metalle in die Röhre, und zwischen dieses und das Ende des Rohrs, zu welchem der Wasserstoff hereinströmen soll, ein Kohlendiaphragma, um Wärmeverlust zu vermeiden, den die Bewegung eines so beweglichen Gases wie Wasserstoff herbeiführen würde. Man setzt die Pfropfe auf, leitet einen langsamen Strom trockenen Wasserstoffes zu und erhitzt bis zur hellen Roth- oder Wird der Gasstrom lebhafter, so wird etwas Metallfast Weissglut. staub mit fortgerissen, und dieser bleibt dann beim Austritte des Gases aus dem Apparate suspendirt. Zündet man das Gas an, so erhält man eine der prächtigsten Flammen, in welcher von Zeit zu Zeit Funken von ausserordentlichem Glanze erscheinen.

#### Aluminium.

A. Stevart<sup>1</sup>) giebt eine Beschreibung der Aluminiumfabrikation in der Fabrik zu Salyndre (Departement du Gard in Frankreich). Die Fabrik wendet das von Deville<sup>2</sup>) herrührende Verfahren — Reduction des Chloraluminium-Chlornatrium mittelst Natrium — an.

Die Herstellung des Chloraluminium-Chlornatriums verlangt eine fast chemisch reine Thonerde und bildet einen der schwierigsten Punkte der Aluminiumfabrikation; die Bereitung der Thonerde aus Ammoniakalaun oder aus käuflicher schwefelsaurer Thonerde liess sowol was die Herstellungskosten als auch die Reinheit des Products anbelangt, viel zu wünschen übrig. Heutzutage ist diese Schwierigkeit fast überwunden, seitdem man ein werthvolles Aluminiumerz gefunden, das durch

2) Jahresbericht 1856 p. 1.

<sup>1)</sup> A. Stevart, Moniteur scientifique, 1863 p. 948-952.

einfache Operationen reine Thonerde liefert, so dass die Aluminium-fabrikation, wie sie gegenwärtig betrieben wird, in der That ein einfacher metallurgischer Process geworden ist. Das Mineral kommt in dem Var bei Toulon vor und findet sich in derben, braunrothen oder schwärzlichen Stücken, welche durch eine ziegelrothe compacte Masse verkittet sind. Die durchschnittliche Zusammensetzung desselben ist:

Thonerde	60
Eisenoxyd	25
Kieselerde	3
Wasser	12
	100

Die Vergleichung dieser von Balard 1) ausgeführten Analyse mit der Zusammensetzung der Diaspore zeigt, dass das Aluminiumerz von Salyndre ein Diaspor ist, in welchem ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Reiner Diaspor 2). Diaspor aus Schweden 3). D. aus Sibirien.

	_			
Thonerde	85,44	85,61	78,93	74,66
Eisenoxyd	_		0,52	4,51
Kieselerde			1,39	2,90
Kalku. Magi	nesia —		1,98	1,64
Wasser	14,56	14,39	15,13	14,58

Um den Diaspor vom Eisen und von der Kieselerde zu befreien, wird er fein gemablen, mit calcinirter Soda gemengt und in einem Flammenofen erhitzt. Ohne dass ein Schmelzen, ja selbst nur ein Zusammensintern stattfindet, geht die Verbindung vor sich und man erhält thonsaures Natron (2 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 3 Na O) und kieselsaures Thonerde-Natron, gemengt mit Eisenoxyd, Kieselerde und etwas freier Thonerde, die der Einwirkung sich entzog. Als Folge des lockeren Zustandes, den die Masse ungeachtet des Erhitzens beibehalten bat, lässt sie sich leicht mit Wasser behandeln, welches nun das thonsaure Natron auflöst und alles übrige zurücklässt. Nach dem älteren Verfahren der Aluminiumgewinnung blieb in dem Aluminium etwas Eisen und Silicium zurück, welche gerade die werthvollsten Eigenschaften, den Glanz und die Unveränderlichkeit des Aluminiums an der Lust Die klare Lösung des Natronaluminates wird in beeinträchtigten. einen horizontalen Cylinder aus Schwarzblech gebracht, in dessen Axe ein Rührapparat sich befindet, durch dessen Bewegung die Flüssigkeit in einen feinen Regen verwandelt wird. Am unteren Theil des Cylin-

<sup>1)</sup> Vergl. Tunner's Bericht über die Londoner Ausstellung, Jahresbericht 1862 p. 6.

<sup>2)</sup> Nach der Analyse von Hess, Poggend. Annal. XVIII p. 255 u. Hausmann's Mineralogie, Bd. I p. 352.

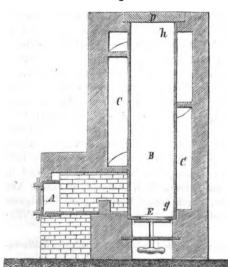
<sup>3)</sup> Nach der Untersuchung v. Dufrénoy, Annal. de mines (3) Xp. 577 u. Hausmann's Mineralogie, Bd. Ip. 352.

ders strömt Kohlensäuregas ein, aus reinem Kalkstein und Salzsäure entwickelt und gehörig gewaschen. Im Cylinder bildet sich nun kohlensaures Natron und Thonerdehydrat (2 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 3 Na O + 3 CO<sub>2</sub> + 6 HO = 3 Na O, CO<sub>2</sub> + 2 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 3 HO). Das vom kohlensauren Natron getrennte Hydrat wird mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen geschieht auf grossen Leinwandfiltern, die über einen Blechkasten gespannt sind und in welchem man durch Wasserdämpfe einen luftverdünnten Raum erzeugt. Die Nutschvorrichtung erleichtert das Auswaschen ungemein. Auch die Centrifuge lässt sich mit gutem Erfolge zum Auswaschen der Thonerde anwenden.

Die so erhaltenen Producte sind mithin 1) eine Sodalösung, welche in die Abdampfpfannen zurückkehrt, so dass nur die kleine Menge Soda verloren geht, die sich mit der Kieselerde verband; 2) teigige weisse Thonerde.

Behufs der Aluminiumfabrikation wird die Thonerde getrocknet und durch Erhitzen in einem Flammenofen entwässert. Hierauf mischt man sie mit Kochsalz und Holzkohlenpulver und etwas Wasser zu einem Teige, aus dem man Kugeln von Faustgrösse formt, die man nach dem Trocknen in den Tiegelofen (Fig. 2, 3 u, 4) bringt. Dieser

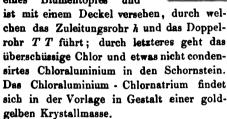




Ofen besteht aus der Feuerung A. deren Flamme schneckenförmig durch die Züge CC um den grossen Tiegel aus feuerfestem Thon B spielt, welcher in der Mitte des Ofens steht. Der Tiegel ist oben mit einem Ziegelstein D. der mit Thon gut lutirt ist. verschlossen, und hat drei Oeffnungen, nämlich eine untere E, die durch einen kleinen Ziegelstein geschlossen ist. welcher durch Schraube gehalten wird. und zwei Seitenöffnungen, deren untere q sum Einleiten des Chlores.

deren obere h zum Entweichen des Productes dient. Das erforderliche Chlor wird aus Salzsaure und Braunstein entwickelt, gewaschen und

entweder durch Schwefelsäure oder durch Chlorcalcium getrocknet. Das in dem Tiegel sich bildende Chloraluminium - Chlornatrium entweicht durch h und geht in die Vorlage R (Fig. 4), in welcher es verdichtet wird. Die thönerne Vorlage hat die Formeines Blumentopfes und



Es ist auch der Vorschlag gemacht worden, letztgenannte Verbindung dadurch zu erhalten, dass man die Lösung des thonsauren Natrons vorsichtig zum Trocknen verdampft und den Rückstand mit salzsaurem Gas zu behandeln. Hierbei bildet sich aber Wasser und die Doppelverbindung muss, wenn sie auf Aluminium verarbeitet werden soll, sorgfältig vor Feuchtigkeit bewahrt werden.

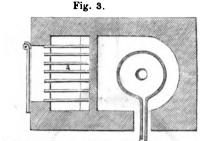
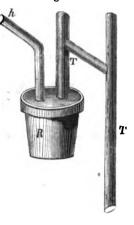


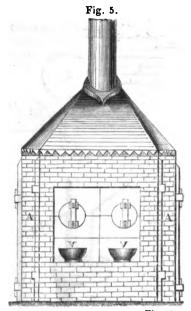
Fig. 4.



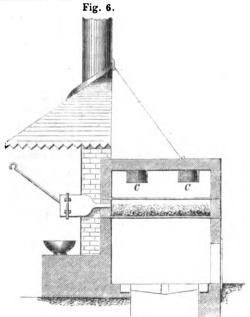
Das Natrium<sup>1</sup>) wird nach dem Verfahren von Deville durch die Einwirkung von Kohle auf ein Gemenge von Soda und Kreide erhalten. Die Operation geht in Cylindern aus Schwarzblech vor sich, die in einem besonderen Ofen erhitzt werden. Die Cylinder liegen borizontal in dem Ofen und sind auf beiden Seiten mit Deckeln aus Gusseisen verschlossen, die vor dem Auflegen mit Lutum verschen wurden. Die Deckel liegen ausserhalb des Ofens. Der vordere Deckel ist mit einer Oeffnung versehen, durch welche der Hals der Vorlage eingeführt wird. Die Vorlage ist die nämliche, die von Mares ka und Donny<sup>2</sup>) zur Darstellung von Kalium angewendet wurde.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 5; 1857 p. 7.

<sup>2)</sup> Mareska u. Donny, Mémoires de l'académie de Belgique, XVI p. 315; Annal. de chim. et de phys. (3) XXXV p. 147; Journ. f. prakt. Chemie LVI p. 294. (Die Vorlage ist auch in Otto, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. 1863, Bd. II. 2. Abtheil, p. 85 abgebildet u. beschrieben.)



Sie ist Fig. 5 abgebildet. Die Cylinder liegen zum Schutze auf Backsteinen und befinden sich ziemlich hoch über der Feuerung. Trotzdem sind sie nach einigen Destillationen zerstört. Sie sind 0,75 Meter lang and haben im Durchmesser 0,10 Meter. Feuergase entweichen, nachdem sie die Retorten umspielt haben, durch die Füchse CC in den Schorn-Nachdem die Destillation stein. begonnen, sammelt ein Arbeiter mit Hülfe eines Eisenstabes das Natrium in dem Verhältnisse, als es sich condensirt, in untergestellten Schalen V V, welche Schieferöl enthalten. Die Schalen stehen dem Ofen so nahe, dass das Schieferöl sich etwas erwärmt und das darin befindliche Natrium



flüssig bleibt. Nach beendigter Destillation wird das Natrium in Barren von je 200 Grm. Gewicht gegossen und diese Barren unter Schieferöl aufbewahrt.

Die Zersetzung des Chloraluminium-Chlornatrium durch Natrium geht in einem Flammenofen unter Zusatz von Kryolith als des einzigen, von Silicium und Eisen völlig freien Flussmittels vor sich. Der Kryolith diente früher als Material der Aluminiumgewinnung, gegenwärtig wird er



nur noch als Fluss angewendet. Hierin liegt ein grosser Fortschritt, da der Kryolith nur 5 % Aluminium giebt und sein Preis in Frankreich in den letzten Jahren 350 Francs die 1000 Kilogr. betrug (1 Ctr. Zollgewicht — 6 fl. rhein.). Während der Beschickung hat man darauf zu sehen, dass die Natriumstücken mit den anderen Materialien gehörig überdeckt seien. Das Erhitzen geschieht allmählich. In kurzer Zeit wird die Reaction so heftig, dass die Ofenwände bis zum Rothglühen erhitzt werden und die Masse vollkommen geschmolzen erscheint. Die Schlacke wird von dem geschmolzenen Aluminium getrennt, welches zu einer ungefähr 8 Kilogr. schweren Masse sich vereinigt. Die zuletzt gewonnene graue Schlacke wird gepulvert und gesiebt, um das in ihr enthaltene Aluminium noch zu gewinnen. Das so erhaltene Aluminium braucht nur noch in einem Thontiegel im Gebläseofen umgeschmolzen zu werden, um marktgerecht zu sein. —

Ueber die Aluminiumbronze 1) hat Strange 2) Mittheilungen gemacht und namentlich deren Anwendbarkeit zu astronomischen Instrumenten hervorgehoben. Die werthvollen Eigenschaften dieser Legirung seien: Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Zug, Hämmerbarkeit, Festigkeit, ihr Ausdehnungscoëssicient, ihr Verhalten beim Schmelzen, beim Bohren, Drehen, Hobeln, ihr Verhalten an der Luft, die Leichtigkeit, mit der sie graduirt werden kann, die Elasticität, Zähigkeit und Dichte. Was die absolute Festigkeit der Aluminiumbronze betrifft, so geht aus den Versuchen, die Anderson in Woolwich anstellte, hervor, dass sie im Mittel 73,185 Pfd. auf den Quadratzoll beträgt (1 engl. Pfund = 453,59 Grm.; der Quadratzoll = 6,4514 Quadratcentimetern), während das gewöhnliche Geschützmetall schon bei 35,040 Pfd. Belastung auf den Quadratzoll reisst, woraus hervorgeht, dass die Widerstandsfähigkeit der Aluminiumbronze mehr als das Doppelte ausmacht. Die Zusammendrück-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1858 p. 5; 1859 p. 10; 1860 p. 3 u. 4; 1862 p. 6.

Strange, Chemical News, Mai 1863 p. 220; Répert. de chim. appl. 1863 p. 300.

barkeit betreffend, so liess sich mit der Aluminiumbronze noch keine Wirkung wahrnehmen, bis der Quadratzoll mit 9 Tonnen und 2 Ctr. belastet wurde; in diesem Falle fand eine Compression von 0,006 Nach der Beseitigung der Last wurde eine Elasticität von 0.001 notirt, so dass mithin als permanente Wirkung des Druckes Bei der Maximalbelastung von mehr als 59 Ton-0.005 zurückblieb. nen (132,416 Pfd.) verlor die dem Versuche unterworfene Probe zu sehr die Form, als dass der Versuch hätte fortgesetzt werden können. Anderson fand ferner, dass die Aluminiumbronze sich sehr gut schmieden lasse; von der Dunkelrothglut an bis fast zum Schmelzpunkte liess sich das Metall unter dem Hammer strecken und schweissen. Die Temperaturwechsel äussern auf die Aluminiumbronze weit weniger Einfluss als auf das Messing und die gewöhnliche Bronze. Zum Giessen ist die Aluminiumbronze vorzüglich geeignet, sie verschmiert nicht die Feile und lässt sich auf der Drehbank und der Hobelmaschine gut bearbeiten; die dabei fallenden Hobelspäne sind lang und elastisch und zeigen eine reine und glänzende Oberfläche. Sie lässt sich leichter bearbeiten als Stahl und obgleich sie nicht wohlfeiler ist, so glauben doch Sachverständige, dass Schrauben aus Aluminiumbronze Vorzüge vor solchen aus Stahl besitzen. - Die Aluminiumbronze verliert weniger leicht als andere ähnliche Legirungen ihren Glanz an der Luft, sie lässt sich leicht graviren und zeigt eine Elasticität, welche die des Stahles noch weit übertrifft; sie ist auch zur Herstellung der Tuben verwendbar, da sie mit Schlagloth gelöthet werden kann und sich zu dünnen Blechen auswalzen und schlagen lässt; die gewöhnliche Bronze lässt sich nicht in Blech verwandeln. man musste daher die Fernröhre bisher immer aus Messing, einer Legirung fertigen, welche in vieler Hinsicht unangenehme Eigenschaften besitzt. Die Dichte einer Legirung von 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium = 7,689, folglich gleich der des weichen Eisens.

Behufs der Fabrikation dieser Legirung muss völlig reines Kupfer, z. B. galvanoplastisch erhaltenes Kupfer oder gediegenes Kupfer vom Lake superior verwendet werden; das käufliche Kupfer giebt nur ungenügende Resultate, die man der Gegenwart des Eisens zuzuschreiben pflegt. Die Bronze muss wiederholt umgeschmolzen werden, damit sie ihre Sprödigkeit verliere. Höchst wahrscheinlich nimmt durch das Umschmelzen der Aluminiumgehalt der Legirung ab. Der gegenwärtige Preis der Bronze ist 61/2 Schilling das engl. Pfund.

Wichtig ist die Beobachtung Tissier's, dass ein Zusatz von  $1^{-0}/_0$  Aluminium zum Kupfer dessen Eigenschaften wesentlich verbessert, das Schmelzen erleichtert, ihm die Eigenschaft ertheilt, die Formen gehörig auszufüllen und einen cohärenten, nicht mehr blasigen Guss zu liefern. Zu gleicher Zeit wird das Kupfer widerstandsfähiger

gegen chemische Agentien, gewinnt an Härte und Zähigkeit, ohne an Hämmerbarkeit einzubüssen und vereinigt in sich die technisch werthvollsten Eigenschaften der Bronze und des Messings.

Tissier hat ferner constatirt, dass eine Legirung aus 1 Theil Aluminium, 96 Th. Kupfer und 4 Th. Zinn ein Metall von schöner Farbe, grosser Gleichformigkeit, Härte und Hämmerbarkeit giebt. Während des Schmelzens oxydirt sich diese Legirung nicht und die daraus gegossenen Objecte sind frei von jener schwarzen Oxydkruste, welche die Güsse aus gewöhnlicher Bronze zeigen.

Aus der Aluminiumlegirung aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium, die sich durch grosse Zähigkeit auszeichnet, wird man 1) voraussichtlich viele und mannichfaltige Gegenstände herstellen können. Die Kupferlegirung mit 2 % Aluminium wird gegenwärtig in Paris bei Christofle zu Kunstwerken verarbeitet; sie besitzt eine goldähnliche Farbe und lässt sich gut mit Grabstichel und Meisel bearbeiten 2). H. Schwarz 3) berechnet den Preis eines Centners einiger Aluminiumbronzen wie folgt:

Schrötter<sup>4</sup>) berichtet über das Aluminium auf der Londoner Ausstellung des vorigen Jahres<sup>5</sup>) und glaubt, dass die Industrie des Aluminiums "eine für alle Zeiten gesicherte und bereits umfangreiche sei". Andere sind der Ansicht, die vorjährige Industrieausstellung habe gelehrt, dass die französische Fabrikation des Aluminiums noch immer in den Kinderschuhen sich befinde und ohne das kai-

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. CLXIX p. 231.

<sup>2)</sup> Es wird in neuerer Zeit häufig die Frage ventilirt, wer der Entdecker der Aluminiumbronze, der in technischer Hinsicht wichtigsten Aluminiumlegirung sei? Durch sorgfältiges Quellenstudium habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass John Perry zuerst diese Legirung dargestellt u. untersucht hat.

<sup>3)</sup> H. Schwarz, Berliner Gewerbebl. 1863 Nr. 1; Dingl. Journ. CLXVII p. 235.

<sup>4)</sup> Oesterreichischer Bericht der Ausstellung in London 1862; Wien 1863 p. 74.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1862 p. 5 (aus Tunner's Bericht im Oesterreich. Berichte, p. 57).

serliche Gängelband wohl kaum schon auf eigenen Füssen stehen könnte.

#### Eisen.

### A. Roheisenerzeugung.

#### I. Eisenerze, Probiren derselben, Eisenbestimmungsmethoden.

Th. von Gohren 1) theilt die Analyse mehrerer mahrischen Eisenerze mit. 100 Theile der bei 1200 getrockneten Erze enthalten:

	Walchower Erz	Lettowitzer Braunerz	Lettowitzer rothes Erz	Lisitzer Erz zum Theil magn.
Eisenoxydul				2,82
Eisenoxyd	50,19	48,93	28,06	39,27
Manganoxyd	1,96	0,91	0,59	Spuren
Kalk	4,63	2,21	0,58	2,52
Magnesia	0,47	0,69	1,08	1,72
Thonerde	11,31	5,42	10,44	17,47
Schwefelsäure	2,64	1,58	1,23	5,73
Phosphorsäure	4,25	1,89	1,17	3,07
Kieselsäure u. San	d 24,55	38,37	56,90	27,40
· -	100,00	100,00	100,00	100,00

R. Böttger<sup>2</sup>) untersuchte ein vanadinhaltiges Bohuerz von Bartels-Zeche zu Haverlah bei Salzgitter<sup>3</sup>). Die Ausziehung des nicht unbedeutenden Vanadingehalts dieser Erze, welcher vielleicht auf die Beschaffenheit des daraus erblasenen Roheisens einen günstigen Einfluss ausübt, geschieht am besten, wenn man das fein gepulverte Erz mit Aetznatron und Salpeter eine kurze Zeit der Rothglühhitze aussetzt, die Masse mit kochendem Wasser auslaugt, filtrirt, das Filtrat bei schwach alkalischer Reaction mit reiner, untersalpetersäurefreier Salpetersäure versetzt, um Thonerde und Kieselsäure abzuscheiden, filtrirt, zum Filtrat salpetersaure Barytlösung fügt, und unlöslichen vanadinsauren Baryt abscheidet, aus welchem durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure leicht Vanadinsäure gewonnen werden kann.

<sup>1)</sup> Th. von Gohren, Chem. Centralbl. 1863 p. 638.

R. Böttger, Polyt Notizbl. 1863 p. 147; Dingl. Journ. CLXVIII
 p. 392; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 372.

<sup>3)</sup> Der Vanadingehalt in dem Haverlaher Bohnerz ist schon vor längerer Zeit von Bode mann entdeckt und es kann dieses Erz — wie Wöhler in seiner "Mineralanalyse in Beispielen; Göttingen 1861 S. 150" bemerkt — von der Altenau-Lerbacher Eisenhütten-Administration zu Zellerfeld am Harz, die Kiste mit 25 Pfd. zu 10 Ngr. bezogen werden. — A. Müller (Jahresbericht 1859 p. 135) fand in württembergischen Bohnerzen ebenfalls Vanadinsäure.

Th. von Gohren<sup>1</sup>) theilt die Analyse einiger Sorten von Roheisen aus Blansko in Mähren mit. 100,000 Theile des Eisens enthalten:

	A.	В.	C.	D.	E.
Chem. geb. Kohlenstoff	0,640	1,230	0,520	0,741	0,291
Graphit	2,860	2,640	3,080	2,568	2,453
Phosphor	0,327	0,510	0,790	0,144	0,473
Schwefel	Spuren	Spuren	0,034	Spuren	Spuren
Silicium	0.867	2.096	1,193	2.217	1.491

A = Grobkörniges Gusseisen. B = Feinkörniges graues Gusseisen. C = Grobkörniges Gusseisen, etwas schaumig. D = Eisen aus den besten Erzen bei einer Windtemperatur von 150—160°.R. E = Eisen aus den kieselreichsten Erzen bei einer Windtemperatur von 20—100° R.

Lippert 2) liefert Beiträge zur Analyse des Roheisens. Der Verfasser hat die Schwierigkeiten der Roheisenanalyse durch passend gewählte Scheidungsmethoden zu beseitigen gesucht. Zur Abscheidung des Kohlenstoffs empfahl sich der galvanische Weg 3) ganz Fast alle Körper, welche die unten stehende Analyse nachweist, fanden sich in der galvanischen Lösung, zum Beweise, dass Metalle, wie Al, Ca, Mg, K, Na, Li etc. zum Theil als mit dem Eisen legirt zu betrachten sind; auch fand sich in der galvanischen Lösung Phosphorsaure und Kieselsaure, aber keine Schwefelsaure, Titansaure, kein Antimon und Arsen. Beim Kohlenstoff blieb unter Anderem die eingemengte Schlacke. Nach Fresen i us 4) enthielt ein aus Müsen er Spatheisenstein (74,47 FeO, CO, 17,08 MnO, CO, 1,34 CaO, CO<sub>2</sub>, 5,75 MgO, CO<sub>2</sub>, 1,08 unlösl. Rückst. und 0,09 Feuchtigkeit) erblasenes Spiegeleisen: 82,860 Fe, 10,707 Mn, 0,016 Ni, Spr. Co, 0,066 Cu, 0,077 Al, 0,006 Ti, 0,045 Mg, 0,091 Ca, 0,063 K, Spr. Na, Spr. Li, 0,007 As, 0,004 Sb, 0,059 P, 0,014 S, 0,014 N, 0,997 Si, 4,823 C, 0,475 O an Si der eingeschlossenen Schlacke gebunden, 0,190 O an die Basen der eingeschlossenen Schlacke gebunden.

Abel<sup>5</sup>) giebt in einer ausführlichen Arbeit die Analyse englischer Roheisensorten<sup>6</sup>) und der zu ihrer Gewinnung angewendeten Erze. Nach detaillirter Mittheilung der befolgten

<sup>1)</sup> Th. v. Gohren, Chem. Centralbl. 1863 p. 638.

<sup>2)</sup> Lippert, Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 39; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 439.

<sup>3)</sup> Vergl. Weyl, Jahresbericht 1862 p. 9.

<sup>4)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 40.

<sup>5)</sup> Abel, Chemical News 1862 VI Nr. 144; Dingl. Journ. CLXVII p. 291; Bulletin de la société d'encouragement 1862 p. 673; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1448.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1860 p. 37.

analytischen Methoden kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen: a) Auf den Siliciumgehalt des Roheisens hat weniger die chemische Beschaffenheit der Erze als das angewandte Schmelzverfahren Einfluss. wiewohl zuweilen kieselsäurereiche Erze auch ein siliciumreiches Roheisen geben. Heisser Wind ist für die Bildung des letzteren günstig. Fasriger Rotheisenstein von Ulverstone gab bei kaltem Wind Roheisen mit 0.59 Proc. Si: aus Erzen von Südstaffordshire und Südwales enthielten von 26 Proben Robeisen nur drei bis zu 2 Proc. Si, während unter 13 Robeisenproben, bei kaltem Wind erblasen, der Siliciumgehalt nur in zwei Fällen 1,15 Proc. überstieg. b) Der Schwefelgehalt war im hellgrauen Roheisen nie so beträchtlich, um einen wirklichen Einfluss auf die Eigenschaften des Roheisens auszuüben. Keins der untersuchten britischen Erze enthielt übrigens so viel Schwefelverbindungen. dass ein nachtheiliger Einfluss auf das Roheisen zu erwarten gewesen wäre. Von 26 Proben Roheisen enthielten nur drei kaum 0,10 Proc. S. c) Der Phosphorgehalt im Roheisen hängt vom Phosphorsauregehalt des Erzes ab und wird durch hohe Schmelztemperatur, namentlich heissen Wind, erhöht. Von 26 Proben enthielten 20 weniger als 0,5 Proc. Phosphor. Oolithische Erze mit 1,5 bis 2 Proc. Phosphorsaure lieferten Roheisen mit 0,72 bis 1 Proc. Phosphor.

V. Eggertz1) beschäftigte sich mit der Bestimmung des Kohlengehaltes im Eisen. Indem wir hinsichtlich der Kohlenstoffbestimmung mittelst Jod auf die Abhandlung verweisen, fuhren wir ausführlich die Bestimmung der chemisch gehundenen Kohle auf colorimetrischem Wege an. Je mehr chemisch gebundene Kohle eine Eisensorte enthält, desto dunkler wird ihre Auflösung in Salpetersäure durch ein dabei entstehendes stark farbendes organisches Product. Eine Losung von reinem Eisenoxydhydrat in Salpetersäure hat, sofern sie nicht sehr concentrirt ist, keine oder eine nur schwach grünliche Auf Graphit, welcher sich beim Lösen des Eisens abscheidet, übt Salpetersäure keine Wirkung. Auf diese Erscheinungen gründet sich folgende Kohlenbestimmungsmethode. In einen Probircylinder von etwa 4 Decimalzollen Länge und 0,4 Decimalzoll Durchmesser bringt man wenigstens 1,5 C. C. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., chlorfrei, weil sonst die Eisenlösung gelb wird. Sieht man. dass sich beim Lösen des Eisens viele Kohle absondert, so wird mehr Salpetersäure zugesetzt. Enthält das zu untersuchende Eisen über 0,5 Proc. Kohle, so nimmt man 5 C. C. Salpetersaure, da bei Gegenwart von mehr Säure sich die Kohlensubstanz rascher löst. - In die Säure wird 0,1 Gramm Eisenpulver gebracht, welches ein Metallsieb

<sup>1)</sup> V. Eggertz, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 373; Dingl. Journ. CLXX p. 350.

mit höchstens 0,2 Linien grossen Löchern passirt hat. Nach erfolgter Auflösung des Eisens stellt man den Probircylinder in einen Becher, worin sich etwa 0.5 Decimalzoll hoch Wasser befindet, welches wahrend des Auflösens der Kohle durch eine unter dem Becher angebrachte Lampe oder auf andere Weise in einer Temperatur von 800 erhalten wird. In das Wasser stellt man neben den Probircylinder ein Ther-Dadurch, dass nur der untere Theil des Cylinders erwärmt wird, kommt die darin befindliche Flüssigkeit nebst den Kohlenpartikeln in Bewegung, wodurch die Lösung beschleunigt wird. die Kohlenlösung einige Stunden in einer 800 übersteigenden Temperatur, so nimmt die Färbung ab und zeigt mithin zu niedrigen Koh-Bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Lösung zu langsam und die Färbung der Flüssigkeit kann etwas zu stark werden. lange das Auflösen dauert, bemerkt man eine von den Kohlenpartikeln ausgehende Gasentwickelung von Kohlensäure u. s. w. - Hat diese vollständig aufgehört, wozu (für Stahl) eine Zeit von 2 bis 3 Stunden erforderlich ist, so lässt man den Cylinder bis zu gewöhnlicher Zimmerwärme sich abkühlen, welches am raschesten dadurch geschieht, class man ihn 5 Minuten lang in Wasser von dieser Temperatur setzt. Dies ist nöthig, weil die Lösung, so lange sie warm ist, eine bedeutend stärkere Färbung hat, als nach der Abkühlung. Dann bringt man sie in eine Bürette mit der Vorsicht, dass die dunkeln Theile, welche sich während der Abkühlung auf dem Boden des Probircylinders absetzen können, nicht mit in die Bürette folgen. Zu den letzteren setzt man einige Tropfen Salpetersäure und erwärmt den Cylinder vorsichtig über einer Lampe. Bemerkt man dabei keine Gasentwickelung, so bestehen diese Partikel aus Graphit oder Schlacke. Man kühlt das Rohr wieder ab, bringt die unbedeutende Flüssigkeit in die Bürette und verdünnt mit Wasser, bis die Färbung der Lösung genau mit jener der Normallösung (siehe weiter unten) übereinstimmt. Letztere ist von der Stärke, dass einem jeden C. C. derselben (1,1 Proc. Kohle entspricht. Beträgt z. B. die Lösung in der Bürette 7 C. C., so ist der Kohlengehalt des untersuchten Eisens 0,7 Proc.

Aber da man im Allgemeinen 0,1 Gramm Eisen nicht wohl in weniger als 1,5 C. C. Salpetersäure auflösen kann, so folgt, dass man mit der erwähnten Normallösung keine geringeren Kohlengehalte als 0,15 Proc. bestimmen kann, welches auch höcht selten in Frage kommt. Aber so lange der Kohlengehalt des Eisens 0,5 Proc. untersteigt, ist ausserdem die Eisenlösung so concentrirt, dass ihre Farbe einen geringen Stich in Grün hat, welches eine kleine Schwierigkeit bei ihrer Vergleichung mit der Normallösung veranlasst. Man kann daher in derartigen Fällen sich mit grösster Leichtigkeit eine schwächere Normallösung bereiten, indem man zu 3 C. C. der gewöhnlichen Nor-

mallösung 6 C. C. Wasser setzt, wodurch eine Lösung von der Stärke erfolgt, dass einem jeden C. C. derselben ein Kohlengehalt von 0,033 Proc. entspricht. Ist der Kohlengehalt sehr bedeutend, wie im weissen Roheisen, so nimmt man nur 0,05 Gr. Eisen zur Probe, da dann 1/2 C. C. der Lösung 0,1 Proc. Kohle entspricht. Will man wissen, wie viel chemisch gebundene Kohle ein graphithaltiges Roheisen enthält, so wird der Graphit filtrirt, ehe man die Lösung in die Bürette nimmt.

Die Normallösung bereitet man durch Auflösen von etwas Gussstahl mit genau bestimmtem Kohlengehalt in so viel Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, dass ein jedes C. C. dieser Lösung 0,0001 Gr. Kohle entspricht. Hält z. B. der Stahl 0,76 Proc. Kohle und man löst 0,1 Gr. desselben, so erhält man 7,6 C. C. Normallösung. -Diese muss beim Gebrauch sich in einem Glasrohr von mit der Bürette so gleichartigem Glas befinden, dass, wenn beide mit der Normallösung gefüllt neben einander vor ein dünnes Filtrirpapier gegen den Tag gehalten werden, die Farbe in beiden genau dieselbe ist. Aber da die Normallösung diese nicht beibehält, sondern gewöhnlich binnen 24 Stunden zu bleichen beginnt, so kann man nicht, wie bei Kupfernormallösungen, ein für allemal sich eine Normallösung schaffen und dieselbe in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf bewahren. - Durch Auflösung von gehörig gebranntem Zucker in Sprit (gleichen Theilen Alkohol und Wasser) kann man eine mit der Normallösung genau gleichgefärbte Lösung erhalten, welche sich im verschlossenen Glasrohr, einigermassen vor Einwirkung des Lichtes geschützt, wenigstens einige Bis es glückt, aus organischen oder unorganischen Zeit beibehält. Substanzen Normallösungen von völlig unveränderlicher Farbe zu erhalten, muss man sich also darein finden, dann und wann 0,1 Gr. Stahl mit genau bestimmtem Kohlengehalt in 5 C. C. Salpetersäure zu lösen und die Lösung in einem mit der Bürette gleichartigen Glasrohr zu einer an diesem befindlichen Marke, welche dem Kohlengehalt des Eisens entspricht, zu verdünnen, um damit die Normallösung von gebranntem Zucker oder einem underen Stoff zu controliren. Hat sich letztere etwas verändert, so kann sie im Nothfall dennoch angewendet werden, nachdem man untersucht hat, wie viel davon einem jeden 0,1 Proc. Kohle entspricht. Nimmt man 10 C. C. Normallösung in die Bürette und setzt sodann 1 C. C. Wasser hinzu, so nimmt diese Flussigkeit eine merklich lichtere Farbe an, als die Normallösung, wonach man die Genauigkeit der Methode beurtheilen kann. Je grösser der Kohlengehalt des Eisens ist, desto unzuverlässiger wird also die Methode.

Bei mehreren Eisenwerken, wo der Bessemerprozess angewendet ist, wurde diese Methode der Kohlenbestimmung schon ausgeführt und ergab sich, dass sie grosse Leichtigkeit und Sicherheit beim Sortiren des Stahles gewährt, welches früher nach mitunter sehr unzuverlässigen Schmiede- und Härteproben geschah. Die einfachste Weise, verschiedene Härtegrade des Eisens und Stahles zu bezeichnen, scheint mithin: den Kohlengehalt in Zehntelprocenten anzugeben, z. B. 0,3; 0,7; 1,4 u. s. w., wobei jedoch die *Ungleichheit* des Eisens berücksichtigt werden muss, welche von Ungleichheit der Erze herrührt, so wie von der Verschiedenheit in Härte und Kohlengehalt, die beim Herdfrischen des Eisens stattfindet. Durch Schweissen des Stahles wird oft dessen Kohlengehalt vermindert.

Zu vorstehender Abhandlung bemerkt der Uebersetzer Stapf, dass behufs Sortirung des Bessemerstahles (und Eisens) die letztbeschriebene colorimetrische Kohlenprobe auf den schwedischen Bessemerstahlhütten nun allgemein angewendet wird. Da gerade die häufige Ungleichartigkeit der Bessemerproducte und die Schwierigkeit, diese Ungleichartigkeit rasch und sicher zu erkennen, dem Ansehen der Waare im Handel Abbruch gethan haben dürfte, so ist leicht einzusehen, welcher bedeutende Nutzen allen Bessemer-Eisenund Stahlhütten durch eine empirische Probe bereitet wird, der ohne grossen Zeit- oder Kostenaufwand ein jedes Gussstück unterworfen werden kann und deren Sicherheit unbezweifelt ist. Jedenfalls nimmt dieses einfache Probirverfahren einen Platz in der Entwickelungsgeschichte des Bessemerprozesses in Schweden ein. Der nach Bessemer's Methode zu Edsken erblasene Stahl und Eisen wird nach dem Ausrecken mit Ziffern versehen, welche "seinen Härtegrad" ausdrücken und welche durch die hier beschriebene colorimetrische Probirmethode ermittelt werden. -

# II. Hohofen und Hohofenbetrieb.

Nach der Auffassung von C. Schinz¹) verdankt der Rachette'sche Ofen seine grosse Leistungsfähigkeit ausser der besseren Vertheilung des Windes hauptsächlich der geringeren Wärmeabgabe durch die Ofenwände in Folge der darin befindlichen vielen Luftcanäle, welche in mehrfacher Weise wirksam sein können. Während des Ofenbaues beschleunigen sie diesen, indem in ihnen warme Luft circulirt, und machen denselben zu jeder Jahreszeit ausführbar. Ist der Ofen im Betriebe, so können die Canäle, wenn man kalte Luft durch dieselben streichen lässt, zur Abkühlung des Gestelles dienen, und wenn man sie mehr oder weniger verschliesst, so wirkt die warm

<sup>1)</sup> C. Schinz, Dingl. Journ. CLXIX p. 449; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 426.

eingeschlossene Luft der Transmission der Wärme kräftig entgegen, so dass weniger starke Ofenwände erforderlich werden. ist die Transmission an den Gestellwänden des Rachette'schen Ofens bei seiner eigenthumlichen Construction schon an und für sich beträchtlich kleiner, als an Oefen mit rundem Querschnitt, welche meist mit Zugängen zum Abstechen und zu den Formen versehen sind, die eine bedeutende Wärmemenge transmittiren. In Folge dieser geringeren Abgabe von Wärme ans Ofengemäuer erhöht sich die Temperatur in der Oxydations- und Schmelzzone. Da die Temperatur in der senkrechten Mitte des Ofens sich zu 1300-14000 C. berechnet und der Schmelzpunkt des Roheisens nach Pouillet bei 1050-11000 C. liegt (in Deutschland ninmt man den Schmelzpunkt des Roheisens immer noch zu 1500-16000 C. an), so kann das Roheisen in der senkrechten Mitte des Schachtes bereits flüssig und in der ganzen unteren Hälfte des Ofens in Berührung mit glühenden Kohlen zu grauem Roheisen werden.

Die Meinung, dass bei der stark erweiterten Gicht des Ofens beim Betriebe auf weisses Roheisen Versetzungen eintreten würden, weil sich die Hitze nicht zusammenhalten und die Gase nicht stauen liessen, ist sicherlich unbegründet, vorausgesetzt, dass die Volumina der Reductions- und Kohlungszone in das richtige Verhältniss gebracht Denn zur gehörigen Vorbereitung des Erzes ist der Contact desselben mit Kohlenoxydgas je nach der Beschaffenheit des Erzes längere oder kürzere Zeit nöthig, der Contact ist aber von gleicher Dauer, ob der Querschnitt des Ofens 1 oder 10 Q. M. beträgt, aber im ersten Falle ist die Geschwindigkeit der Gase 10 Mal grösser, als im letzteren, d. h. sie ist umgekehrt, wie der Querschnitt. nicht zu leugnen, dass bei dem grösseren Querschnitt die Transmissionsfläche grösser wird und deshalb die Temperatur der Vorbereitungszone sich vermindern müsste, allein durch das Dazwischenbringen der Luftschicht wird dieselbe auf das mögliche Minimum reducirt. der Gegend des Gestells durch die Canäle streichende Luft erhitzt sich und verhindert in den oberen Zonen die Wärmetransmission nicht nur gänzlich, sondern macht diese wärmer. Die Vergrösserung des Gichtquerschnittes bietet aber den entschiedenen Vortheil, dass die Geschwindigkeit der Gase kleiner wird und der Widerstand, welchen sie erleiden, dabei im quadratischen Verbältnisse abnimmt. Man erspart dadurch nicht blos an Kraft, sondern das Gebläse wirkt weit regelmässiger und es wird einem Versetzen des Schachtes wirksam vorgebeugt.

Man hat den Grundsatz aufgestellt, graues Roheisen erfordere zu seiner Erzeugung ein enges, weisses ein weites Gestell; aber wie viele Hohöfen giebt es nicht, welche bei weitem Gestell und steilen Rasten graues Eisen und bei engem Gestell weisses erzeugen. Weisses Eisen entsteht bei geringem, graues bei grossem Volum der Schmelzzone, insofern in beiden Fällen die Vorbereitungszonen der Beschaffenheit der Erze hinsichtlich ihrer Grösse genügen. Das Hauptmittel, um diesen Zonen die richtigen Volumina zu geben, ist das Verhältniss zwischen Brennstoffgichten zu den Erzgichten. Es ist ausgesprochen worden, dass durch Erhöhung des Schachtes beim Rachette'schen Ofen die Brennmaterialersparung noch vergrössert werden würde. niedriger Schacht leistet aber unter sonst gleichen Umständen dem eingeblasenen Winde weniger Widerstand, d. h. erfordert kleinere Windpressungen, und da solche in sehr rascher Progression weniger Kraft verzehren, so ist es sehr die Frage, ob die mit Erhöhung des Schachtes verbundene Vergrösserung desselben die erzielbare Ersparniss nicht aufwiege, besonders in den zahlreichen Fällen, wo diese Kraft durch Dampf erzeugt wird. -

Ueber den im Vorstehenden erwähnten Universal-Hohofen von V. v. Rachette in St. Petersburg ist bereits reichliche Literatur da; wir begnügen uns mit der Angabe derselben:

- 1) C. Aubel, Das Rachette'sche System der Patent-Normal- und Universal-Schachtöfen, Leipzig, E. H. Mayer, 1863.
- 2) Tunner, Oesterreich. Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1862; Wien 1863 p. 27 (nach Tunner lassen sich die Vortheile des neuen Ofens auf die gleichmässigere Windvertheilung zurückführen).

W. Köhler 1) (in Düsseldorf) stellte vergleichende Versuche an über den Einfluss enger und weiter Gichten beim Hohofen betriebe2). Die theilweise Abhängigkeit der Natur des producirten Eisens von der Construktion des angewandten Hohofens ist eine im Allgemeinen bekannte Thatsache und wurden daher stets mit besonderer Sorgfalt die Grössenverhältnisse der Oefen berücksichtigt, je nachdem man weisse oder graue Roheisensorten produciren wollte. Man ist dabei bislang von dem Grundsatze ausgegangen, dass eine enge Gicht und eine durch solche bedingte Gestalt des Ofens im Allgemeinen auf den Betrieb des Ofens, wie auf die Qualität des Eisens günstig einwirke. So findet man denn bis auf die neueste Zeit alle Hohöfen mit mehr oder weniger enger Gicht im Verhältniss zu ihrem Kohlensacke erbaut, und erst in neuerer Zeit hat man angefangen, von diesem Principe mehr oder weniger abzugehen und Oefen von cylindrischer Form oder, wie der später zu erwähnende Rachette'sche Ofen, von der Form einer mit der Basis nach oben gekehrten Oblongspyramide zu erbauen. In Folgendem sollen nun die Einflüsse der einen

<sup>1)</sup> W. Köhler, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 354.

<sup>2)</sup> Frühere Literatur siehe B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. 1863; Bd. III p. 254.

oder andern Construktion besprochen und Vergleichungen rücksichtlich ihrer Vorzüge und Nachtbeile angestellt werden.

Untersuchen wir zuerst den Einfluss einer engen Gicht auf den Gang des Hohofens im Allgemeinen. Bekanntlich zerfallen die Vorgänge im Ofen in die Perioden der Röstung, Reduktion, Kohlung und Schmelzung, die den successiv von oben nach unten aufeinander folgenden Ofenzonen entsprechen. Im Gestell, d. h. der Schmelzzone, entwickeln sich neben der nöthigen Hitze auch die kohlenden und reducirenden Gase, und wollen wir vorab auf diese unser Augenmerk richten, weil gerade auf sie die Gestalt des Ofens so viel Einfluss aus-Je enger nämlich der den Gasen zum Abzug bleibende Raum ist, um so grösser wird auch ihre Pression sein und mit desto grösserer Geschwindigkeit werden sie dem Ofen entweichen. Die durch das schnellere Entweichen der Gase herbeigeführten Wirkungen sind nun folgende: 1) Die oberen Ofentheile werden zu heiss und dadurch leidet das Mauerwerk in diesen Partieen, wovon man sich vielfach bei Oefen mit enger Gicht überzeugt hat. 2) Bei leichtflüssigen Beschickungen kann dadurch eine unvollkommene Reduktion eintreten. indem die Beschickungstheile zusammenfritten. 3) Die Gase werden in Folge der scharf konischen Gestalt des Ofens mehr an den Wandungen emporziehen und in Folge dessen weniger reducirend wirken. 4) Dagegen werden die Gase im Kohlensack vermöge ihrer starken Pressung eine stark kohlende Wirkung ausüben.

Dies sind nun im Wesentlichen die Einflüsse einer engen Gicht auf die im Ofen erzeugten Gase, und können dieselben, abgesehen von der Kohlung bei Erzeugung von weissem Eisen, im Allgemeinen als ungünstige angesehen werden, zumal eine höhere Kohlung auch auf anderem Wege zu erreichen steht. Gehen wir weiter und untersuchen den Zusammenhang enger Gichtöffnungen mit dem Zustande der Schmelzsäule, so wird sich Folgendes ergeben:

1) Der Druck auf die Schmelzsäule wird geringer sein, als bei Gichten von weiterem Durchmesser. Dies scheint nur allerdings bei mulmigen Erzen, weichen Kohlen oder Cokes den Vortheil zu haben, dass beide nicht so zerdrückt werden und dadurch den aufsteigenden Gasen der Weg versperrt wird. Dies trifft wohl auch in mancher Beziehung zu, wiewohl auch hierbei gerade die entgegengesetzten Uebelstände eintreten können und auch häufig wirklich eintreten. Denn, indem beim Niedersinken der Gichten dieselben allmälig eine grössere Oberfläche bekommen, werden die Erze als der schwerere Bestandtheil rascher niedergehen, als die Kohlen, die dabei an die Wände des Ofens gedrückt werden und daselbst nutzlos verbrennen, woraus denn einestheils die hohe Temperatur in den obern Ofentheilen mit erklärt wird, anderntheils der Umstand, dass bei Oefen mit engen Gichten so häufig ein Kippen der Gichten

und ein Versetzen des Ofens stattfindet, wenn nicht mit ganz besonderer Sorgfalt chargirt wird. Auch könnte man damit das überaus schnelle Ausströmen der Gase in Verbindung bringen, welches keinesfalls allein durch den Querschnitt der Gicht bedingt wird.

2) Durch den geringern Druck wird die Zeit, welche die Gichten im Ofen zubringen, bedeutend verlängert und dadurch jedenfalls die Produktion verringert und der relative Brennmaterialconsum vergrössert.

Oben angeführte Thatsachen sind durch die Erfahrung vielfach bestätigt und namentlich durch Truran's Versuche ausser Zweifel gesetzt worden. Wenn man nichtsdestoweniger für die Erzeugung gewisser Eisensorten, wie Spiegeleisen etc., bei dieser Ofenconstruktion stehen geblieben ist, so liegt das eben in dem Umstande, der später erörtert werden soll, dass bei Oefen gewöhnlicher Construktion ohne enge Gicht die nothwendigen Bedingungen zur Entstehung dieser Eisensorten kaum zu erreichen sind.

Vergleiche man nun mit diesen Verhältnissen diejenigen, die bei Oefen mit verhältnissmässig weiter Gicht obwalten. bierbei die zur Wirkung kommenden Gase anbelangt, so wird vor Allem 1) durch den grössern Querschnitt der Gicht ihre Geschwindigkeit eine geringere sein, sie werden daher besser wirken, und ihre Temperatur wird an der Gicht eine geringere sein. 2) In Folge der Ofengestalt, bedingt durch die Gicht und der dadurch herbeigeführten Lage der Gichten im Schachte, werden sie weniger die Tendenz haben, an den Wänden aufzuziehen, sie werden gleichmässiger die Schmelzsäule durchdringen und somit wird das zu ihrer Erzeugung angewandte Brennmaterial vollständiger ausgenutzt. 3) Die Produktion wird durch den rascheren Gichtenwechsel in Folge des höhern Druckes auf die Beschickungssäule gesteigert, während gleichmässig der relative Brennmaterialaufwand herabgeht. 4) Man wird weniger ein Kippen der Gichten zu befürchten haben, in Folge des gleichmässigern Querschnittes im Schachte.

Auch diese Behauptungen sind durch praktische Erfahrungen erwiesen und der Vorzug weiter Gichten im Allgemeinen anerkannt worden. Bei consequenter Schlussfolgerung aus den oben angeführten Thatsachen würde sich nun herausstellen, dass, je weiter die Gicht, desto besser der Betrieb in jeder Hinsicht sein würde. Man hat namentlich in England Versuche in dieser Richtung angestellt, die jedoch das gewünschte Resultat nicht ergaben und auf ein Maximalverhältniss der Gicht zum Kohlensacke hinführten, welches nicht überschritten werden konnte. Dieses Verhältniss wurde von Truran zu  $^{2}$ /3 angegeben. Es ist leicht einzusehen, woher dies rührt. Je grösser die Querschnittsfläche des Schachtes ist, um so grösser muss auch das Quantum producirter Gase sein, und je stärker der Druck der Be-

schickung, um so grösser die Pression der Gase. Dazu bedarf es indessen einer Windwirkung, die bei der jetzigen Anordnung der Formen durch kein Gebläse zu erreichen steht, und somit ergab sich die Grenze für die Gichtfläche von selbst. Trotzdem muss sich iedoch das eben Gesagte bewähren, wenn andere mitwirkende Umstände, wie Windquantum, Pressung, Höhe des Ofens und Gestelldimensionen entsprechend modificirt werden. Dies ist nun bei dem Rachette'schen Normalofen geschehen. Die Vorzüge weiter Gichten anerkennend und die mitwirkenden Umstände würdigend, nahm v. Rachette vor Allem die Höhe des Ofens geringer, dann, und dies ist wohl das Wesentlichste bei der Sache, nahm er eine ganz andere Anordnung der Formen vor, um die nöthige Temperatur und Pressung hervorrufen Denn die Temperatur im Gestell ist abhängig von der in einer gewissen Zeit verbrannten Menge Kohlenstoff; je mehr in derselben Zeit verbrennt, um so höher steigt die Temperatur.

Hierron ausgehend hat man schon vor mehreren Jahren in Schottland Oefen mit 5, 6, ja 9 Formen erbaut, die auch bei weiteren Gestellen höhere Temperaturen ergaben, aber dennoch die Anwendung. extrem grosser Gichtöffnungen nicht zuliessen. Der Fehler lag in der runden Gestalt des Gestells, bei der sich kein resultirender Brennpunkt, der doch das vorgesteckte Ziel war, erreichen lässt, wovon man sich durch Versuche im Sefström'schen Ofen überzeugen kann.

Rachette construirte dagegen das Gestell und überhaupt den ganzen Ofen mit oblongem Querschnitt, wobei die Länge die Breite bedeutend überwiegt, und überhaupt erstere Dimension theoretisch keine Grenzen hat. Und somit ist das Problem der rationellsten Ofenconstruktion gelöst, denn bei dieser Form des Ofens, resp. des Gestells, lassen sich naturgemäss die höchsten Temperaturen erzielen. Resultate über diesen Ofen liegen vor und stimmen mit den theoretisch berechneten Erfolgen überein, so dass die Zeit vielleicht nicht fern liegen durfte, wo beim Eisenhohofenbetriebe diese Oefen die älterer Construktion verdrüngen werden. Das Bedenken, ob diese Oefen auch für die Verhüttung leicht zerdrückbarer Eisensteine geeignet sind, dürfte leicht schwinden, wenn man die Gestalt des Ofens berücksichtigt, welche die Gichten nothwendig in der Anordnung erhält, wie sie aufgegeben wurden und das Ausweichen der leichteren Kohlen nach der Seite absolut verhindert. Die dabei unvermeidlich grössere durchschnittliche Dichtigkeit der Schmelzsäule wird durch die höher zu erreichende Pression jedenfalls mehr wie aufgehoben werden.

Ebeling<sup>1</sup>) (zu Zorge) theilt seine Erfahrungen mit über den Einfluss der Gichttemperatur auf den Hohofengang.

<sup>1)</sup> Ebeling, Berg- u. hüttenmänn, Zeit. 1863 p. 307.

Jeder rationell arbeitende Pyrotechniker muss es als eine Hauptaufgabe betrachten, seine Feuerungs- oder Schmelzanlagen und deren Betrieb so einzurichten, dass möglichst wenig Wärme der eigentlichen Hauptnutzung verloren gehe; so hat vor Allem der Hohofenbetriebsführer in Rücksicht auf die bedeutenden Brennstoffmassen, die er zu verwerthen hat, wahrlich alle Ursache, die Brennmaterial-Oekonomie als eins der vornehmsten Prinzipe seiner Berufsthätigkeit unermüdlich zu Als ein sehr wirksames Mittel, diese Aufgabe zu erfüllen. und um auch in sonstiger Beziehung einen rationellen Hohofenbetrieb zu erzielen, möchte die Führung einer angemessenen, d. h. möglichst niedrigen Temperatur in der Gicht und in dem zunächst unter ihr liegenden Schachtraume nicht dringend genng zu empfehlen sein. Nun hat man sich in der Praxis zwar schon lange allgemein und ganz entschieden für das Prinzip der "kühlen" Gicht bestimmt; da es indessen, so viel dem Verfasser wenigstens bekannt, noch an einer theoretischen Begründung dieser Erfahrungsansicht fehlt, so sei ein derartiger Versuch hiermit gemacht, wenn auch nur, um zu einer weiteren Verfolgung der Sache in litteris et in praxi Anregung zu geben.

Die einem mit verkohltem Brennmaterial betriebenen Hohofen entströmenden Gase bestehen, abgesehen von dem mehr oder weniger unbedeutenden Gehalt an Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, bekanntlich aus Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und zwar zeigt sich nach den darüber von Karsten, Bunsen, Scheerer, Kerl etc. mitgetheilten Analysen der relative Gehalt an letzteren beiden, je nachdem die Gase aus verschiedenen Oefen oder aus verschiedenen Höhen eines und desselben Ofens entnommen wurden, sehr variabel. obwohl mehr oder weniger zu ein und demselben Gesammtquantum sich ergänzend, da die mit der Gebläseluft eingeführten Stickstoffmengen, selbstverständlich auf dem ganzen Wege von der Form bis zur Gicht, die etwaigen Cyangas - und andere Stickstoffverbindungen ausgenommen, stets dieselben bleiben müssen. Abgesehen von allen sonstigen, den Gang eines Hohofens bedingenden Umständen und Verhältnissen, wird nun in Bezug auf den relativen Brennmaterialverbrauch offenbar ein Ofen dann am vortheilhaftesten arbeiten, wenn seine Gichtgase bei möglichst niedriger Temperatur und mit dem geringsten Gehalt an Kohlenoxyd, diesem unter den genannten dreien allein noch verbrennbaren und Wärme entwickelnden Gase, entweichen. aber aus irgend welchen Ursachen nicht der Fall, sei es in Folge irrationellen Betriebsführens oder in Folge fehlerhafter Construktion des Ofens und seiner Nebenapparate oder gar aus Anlass beider Fehler zugleich, hat man es also mit einer heissen Gicht zu thun, so ist der Nachtheil, den man alsdann erleidet, wahrlich nicht einfach nach der sich ergebenden Temperaturdifferenz zu bemessen, mit anderen Worten: der Ofen geht nicht nur um so viel unvortheilhafter, als seine Gichtgase heisser sind, als die eines anderen Ofens; der Fehler der heissen Gicht rächt sich vielmehr in noch anderer (gewissermsassen rückwirkender) Weise so sehr, dass hierin vor Allem ein Hauptgrund zu suchen ist, weshalb bei den verschiederen Holzkohlenhohöfen das Hauptbetriebsresultat, das des relativen Kohlenverbrauchs, so sehr verschieden sich herausstellt.

Ueberschreitet nämlich die Gichttemperatur eine gewisse Grenze 1), die erst noch durch Versuche (und zwar womöglich für jeden Ofen nach den ihm eigenthümlichen Betriebsverhältnissen besonders) nach Graden näher zu bestimmen wäre, so ist es ganz unausbleiblich, dass die aus dem Ofeninnern emporsteigende Kohlensäure, indem sie die obersten Schichten der an ihrer Oberfläche rasch erglühten Kohlen durchstreicht, unter gleichzeitiger Desoxydation ihrer selbst, diese zum Theil zu Kohlenoxyd verbrennt; d. h. es wird sich jener schon im Gestell stattfindende und dort allerdings auch nothwendige Process, nach welchem CO<sub>2</sub> + C in der Glühhitze sich zu 2 CO verbinden, nochmals in der Gicht und hier nur auf Unkosten des Brennmaterialverbrauchs und zum sonstigen grössten Nachtheil für den Ofenbetrieb wiederholen 2). Diese Bildung von Kohlenoxyd in der Gicht hat aber nicht nur keinen Zweck, da die Funktionen des obersten Schachtraumes

<sup>1)</sup> Die Temperatur der dunklen Rothglut des Eisens am Gichtrande (von ca. 700-800° C.), wie man sie bei manchen Hohöfen beobachten kann, ist unbedingt schon zu hoch, da sich alsdann alle die Erscheinungen und die damit verbundenen Nachtheile einstellen, von deuen hier die Rede ist.

<sup>2)</sup> Als besonders charakteristisch für die Kohlensäure gilt es bekanntlich, dass in ihr der Verbrennungsprocess nicht unterhalten wird, so zwar, dass z. B. ein mit Flamme brennender Holzspan, in ein mit diesem Gase angefülltes Gefäss getaucht, augenblicklich erlischt. Diesem Verhalten der Kohlensäure steht jedoch völlig widerstreitend eine andere Erscheinung gegenüber, nach welcher sie, durch eine Schicht glühender Kohlen geleitet, die Hälfte ihres Sauerstoffs an diese abgibt (CO<sub>2</sub> + C = 2 CO wie oben), also oxydirend oder verbrennend wirkt. Diese scheinbare Anomalie aber erklärt sich einfach dadurch, dass die Kohlensäure in dem einen Falle in gewöhnlicher. niederer Temperatur, im andern Falle aber bei sehr hohem Hitzegrade, in dem der Rothglut der Kohlen, zur Wirkung kam. Und auf diesem ganz entgegengesetzten Verhalten der Kohlensäure, je nach ihrer Temperatur. beruht eben die grosse Verschiedenartigkeit des Verhaltens und der Functionen der oberen Schmelzofenräume. In dem einen Falle, d. h. bei mässiger Gichttemperatur, geht das aufgegebene Brennmaterial erst mehr oder weniger in dem Schachte unverbrannt nieder, bevor dasselbe und die ihm entgegensteigende Kohlensäure heiss genug werden, um jenen Verbrennungs-, resp. Desoxydationsprocess (CO<sub>2</sub> + C = 2 CO) eingehen zu können, in dem Falle der hohen Temperatur in der Gicht tritt aber hier schon dieser Process mehr oder weniger lebhaft ein.

ia bekanntlich nur in einem Entwässern und Vorwärmen der Beschickung, nicht aber auch in einem Reduciren oder Desoxydiren derselben bestehen sollen, sondern durch die unausbleibliche schliessliche Verbrennung der zuletzt in der Gicht noch so sehr vermehrten Mengen von CO zu CO, vermöge der hinzutretenden atmosphärischen Luft (falls dies nämlich nicht durch einen dichtschliessenden Deckel oder durch Gasfangvorrichtungen verhindert wird) steigert sich die Hitze in der Gicht so sehr, dass ein vorzeitiges Sintern und Verschlacken der leichtschmelzigen Gattungen der Beschickung nothwendig eintreten, in Folge dessen die Reduktion der Erze ungemein erschwert und somit ein Ofengang erzeugt werden muss, wie solcher ganz ähnlich durch einen übermässigen Zusatz von Frischschlacken sehr leicht herbeigeführt werden Welche grosse Nachtheile aber mit einem solchen Ofengange in Bezug auf die Beschaffenheit und das Ausbringen des Eisens verbunden sind, ist jedem Eisenhüttenmann zu hinreichend bekannt, als dass dies einer weiteren Erörterung bedürfte. Nur so viel sei erwähnt, dass es unter solchen Umständen selbst bei einem übermässigen Aufwande an Brennmaterial namentlich sehr schwer ist, ein zur Giesserei taugliches, gaares Eisen auf die Dauer zu erblasen.

Sehr begünstigt wird die Entstehung der heissen Gicht - wenigstens unter gewöhnlichen Betriebsverhältnissen - durch ein direktes Ueberbauen der Gichtöffnung mittelst des Warmeapparates, zumal wenn damit nur ein Einschliessen der Gichtslamme, nicht aber ein hermetisches Abschliessen derselben gegen die äussere Luft durch Mauern und Aufgebethür erzielt wird. Die Hitze in diesem Raume über der Gicht und in rückwirkender Weise dann auch in der Gicht wird alsbald so sehr gesteigert, dass die beregten Uebelstände in grösserem oder geringerem Grade zum Vorschein kommen müssen. Zwar hat man auf manchen Hütten (in Ilsenburg z. B. bereits seit mehreren Campagnen) einen derartig angelegten Wärmeapparat in Anwendung und auf genanntem Werke allen Anschein nach auch mit Erfolg; indessen möchte das eben nur unter den dort stattfindenden eigenthümlichen Betriebsverhältnissen möglich sein, welche hauptsächlich darin bestehen, dass die Gichtöffnung ungewöhnlich enge ist (33,4 Fuss rheinl. Durchmesser bei einer Kohlensackweite von 73/4 F. rheinl.) und dass das Möller ungemein feinkörnig, nahezu pulverförmig und sehr nass gehalten wird. Durch das Zusammenwirken dieser Umstände erhält sich die Temperatur in der Gicht allerdings so niedrig, dass die oben angeführten Nachtheile des nutzlosen Kohlenverbrennens in der Gicht und des Sinterns der Beschickung zwar vermieden werden, allein die durch eine solche Betriebsweise anderweitig herbeigeführten Uebelstände dürften doch zu unverkennbar sein, um eine Nachahmung dieses Ilsenburger Verfahrens empfehlenswerth erscheinen zu lassen. Das Uebermaass der Feuchtigkeit der Beschickung bedarf zu ihrer Verdampfung zunächst eines übermässigen Aufwandes von Brennmaterial. und zwar um so mehr, als in Folge der feinkörnigen Beschaffenheit der Beschickung das gleichmässige Durchstreichen derselben von den Gasen sehr erschwert werden muss, und in der That legen sich die Erze beim Aufgeben so dicht und treten die Gase nur rings um den Gichtrand so ausschliesslich hervor, dass man sich genöthigt sieht, diesem Uebelstande durch ein vielfaches Durchstossen der aufgegebenen Erzschicht mittelst einer zugespitzten Stange zu begegnen, was damit wohl zum Theil, jedenfalls aber nicht vollständig gelingen möchte. Die in die engen Grenzen der (Ilsenburger) Gicht eingeschlossene Beschickungsschicht von geringem horizontalen Querschnitt und um so grösserer Höhe, vermöge ihrer Nässe und Feinkörnigkeit sich stark zusammenballend, wird beim Niedergehen in den sich stark erweiternden Schacht ihre Gestalt wenig veründern und dadurch der Gefahr in hohem Grade ausgesetzt sein, sich zu neigen, sobald nur im Geringsten ein einseitiges Hohlblasen stattfindet, woher es denn auch ganz erklärlich wird, wenn ein Rücken und Kippen der Gichten in Ilsenburg nicht zu den seltensten Erscheinungen gehört. -

Sind nun die grossen Nachtheile der heissen Gicht bei einem Betriebe mit verkohltem Brennmaterial schon nicht zu verkennen, so treten diese bei Anwendung von unverkohltem Brennstoff und namentlich von Holz in noch höherem Grade hervor.

Bekanntlich fängt die Holzfaser schon bei einer Temperatur von ca. 1200 C. sich zu zersetzen an, und da diese bei einer heissen Gicht weit überschritten wird, so muss eine chemische Zersetzung, resp. Verbrennung des Holzes schon in der Gicht, und zwar vom Momente des Aufgebens an, um so mehr in rapider Weise stattfinden, als in Folge der Verbrennung der aus der Holzfaser rasch entwickelten Wasserstoffund Kohlenwasserstoffgase durch die hinzutretende atmosphärische Luft und durch die glühende Kohlensäure die Hitze noch ungemein gestei-Es geht also nichts weniger als eine regelrechte Verkohlung des Holzes in den oberen Schachträumen vor, wie solche doch nach Möglichkeit angestrebt werden soll; die Verbrennung des Holzes ist vielmehr so heftig, dass nur ein geringer Theil desselben als lose, leichte Kohle für den eigentlichen Schmelzprocess zur Wirkung kommt. Ausserdem muss in Folge der so sehr gesteigerten Gichttemperatur ein Sintern und Verschlacken der Beschickung in noch höherem Grade stattfinden, als unter sonst gleichen Umständen beim Betriebe mit Kohlen.

Will man diese Uebelstände in Etwas beseitigen, so ist man gezwungen, unter Nachahmung des oben geschilderten Ilsenburger Betriebsverfahrens das zuzusetzende Holz in möglichst feuchtem oder frischem Zustande zu verwenden, also, wie nicht noch einmal ausgeführt zu werden braucht, aus einem Fehler in einen eben so grossen andern zu verfallen, und die sonst wahrlich unbestreitbaren Vortheile des Holzbetriebes vollständig illusorisch werden zu lassen.

Diese Vortheile der Verwendung von Holz oder sonstigem unverkohlten Brennmaterial, welche ja hauptsächlich darin bestehen, dass die in grossen Mengen sich entwickelnden Zersetzungsprodukte, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, als äusserst wirksame Reduktionsmittel für den Hohofenprocess nutzbar gemacht werden, erreicht man aber mit Sicherheit, sobald es gelingt, auch bei Verwendung von möglichst trocknem Beschickungsmaterial, sowohl von Erz als von Brennstoff, — denn dies bleibt eine Hauptbedingung für den regelrechten Betrieb — die Gichttemperatur in dem Maasse zu deprimiren, dass eine Zersetzung, resp. Verbrennung des unverkohlten Brennmaterials in der Gicht nicht schon stattfinden kann, und dieser Endzweck möchte rationell am sichersten durch Vermittelung einer verhältnissmässig grossen Schachtcapacität (weite Gicht) und mehr noch durch den direkten Einfluss eines zweckmässig angelegten Gichtgasfangapparates zu erzielen sein.

Indem durch letzteren die Gase unverbrannt aus der Gicht entführt werden, stimmt sich in der That die Gichttemperatur hinreichend herab, um eine zu frühe und zu starke Zersetzung selbst von sehr leicht entzündlichem Brennmaterial unmöglich zu machen, wie solches z. B. die vorige Zorger Hohofencampagne, während welcher zuerst und mit dem besten Erfolge lufttrockenes, fichtenes Stockholz bis zur Hälfte des Volumens der Brennmaterialgicht zugesetzt wurde, unwiderleglich dargethan hat. Mag man also unter Umständen bei einem reinen Kohlenbetriebe gegen die Anwendung eines Gichtgasfangapparates noch immer mit Grund oder Ungrund eingenommen sein, für den Betrieb mit unverkohltem Brennmaterial und namentlich mit Holz möchte es als ausgemachte Thatsache gelten können, dass eine derartige Vorrichtung auch in Bezug auf den Ofengang nicht allein unschädlich, sondern als Regulator für denselben höchst schätzbar und unentbehrlich ist. —

H. Schwarz<sup>1</sup>) beschreibt einen neuen, in England angewendeten Gichtaufzug<sup>2</sup>). Die grossen Massen von Erzen., Zuschlägen und Kohlen, welche zur oberen Mündung der Hohöfen, oft 50 bis 60 Fuss hoch, gehoben werden müssen, machen dies zu einer sehr bedeutenden

.

<sup>1)</sup> H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1862 p. 181; Polyt. Centralbl. 1863 p. 203.

<sup>2)</sup> Vergl. über Gichtaufzüge B. Kerl, Handb. der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Freiberg 1863; Bd. III p. 166-172.

Aufgabe für die Eisenhüttenleute. Wenn man bedenkt, dass ein grosser Hohofen wöchentlich bis 2000 Ctr. Eisen, ja in Schottland gar 3500 Ctr. producirt, und dass man durchschnittlich auf 1 Ctr. Eisen 8 Ctr. Material rechnen muse, so begreift man, dass, wenn es gilt, 6 bis 8 Hohöfen von einem einzigen Gichtaufzuge aus zu speisen. die Schwierigkeiten nicht leicht zu überwinden sind. Man hat nach einander das Aufziehen mittels kleiner Dampfmaschinen, die am Fusse oder auf der Höhe des Gichtthurms aufgestellt sind, man hat schiefe Ebenen, ferner sogenannte Wasseraufzüge angewendet, bei denen man die Wagen mit der Beschickung dadurch hebt, dass man die Platform für die leeren Wagen, auf der sie stehen, mit einer zweiten Platform durch Drahtseile verbindet, und die zweite Platform für die leeren Wagen dadurch zum Sinken bringt, dass man in einen darunter angebrachten Kasten Wasser einfliessen lässt, welches die Dampfmaschine vorher in ein Reservoir auf die Höhe des Gichtthurms gehoben hat. In England ist man neuerdings auf eine andere interessante Methode des Aufzugs gekommen, wobei die bewegende Kraft von dem Geblüse des Hohofens abgeleitet wird. Man wendet hierbei meist so krüftige Maschinen an, dass man leicht den Druck der Luft bis auf 21/2 Pfd. per Quadratzoll steigern kann. Die Kosten dieser Compression sind bei guter Einrichtung nicht beträchtlich und betragen in England bei billigen Kohlen etwa 21/2 Sgr. per 100,000 Kubikfuss. In dem zur Ausgleichung der Unregelmässigkeiten des Gebläses vorhandenen Regulator steht ein genügend grosses Reservoir solcher comprimirter Luft zur Disposition, und damit ist eine jeden Augenblick zur Verfügung stehende bedeutende mechanische Kraft gegeben.

Dieser pneumatische Aufzug hat folgende Einrichtung. passender Stelle, in der Nähe der Hohöfen, wird ein Schacht oder Brunnen gegraben, der noch etwas tiefer ist, als sich die Hohöfen über dem Niveau des Bodens erheben. Dieser Brunnen wird möglichst wasserdicht aus Ziegeln und Cement oder aus zusammengeschraubten Eisenringen gebildet. 'In diesem Brunnen schwimmt eine aus zusammengenietetem Blech gebildete, unten offene, oben geschlossene, luftdichte Röhre oder hohe Glocke. Dieselbe ist durch Leitrollen im Brunnen und an dem über der Röhre errichteten Gerüste geführt, so dass sie nicht seitlich schwanken kann. Sie ist ferner mit einer passenden Platform auf dem oberen Ende versehen, auf welche Platform die Wagen mit Erz u. s. w. aufgefahren werden. ist sie durch Gegengewichte, die an Ketten hängen und in den Brunnen hinab gehen, contrabalancirt, so dass sie nur einen geringen Ueberschuss an Gewicht darbietet, selbst wenn die leeren Wagen aufgefahren sind. In den Brunnen geht ferner eine engere Luftröhre bis auf den Boden hinab, welche sich unten umbiegt und wieder bis über į

den Wasserspiegel hinaufreicht. Diese Röhre steht durch einen weiten Hahn mit dem Windreservoir in Verbindung, Der Brunnen muss wasserdicht sein, um ihn im Falle einer nöthigen Reparatur leicht leer pumpen zu können. Sein Wasserspiegel muss etwa 6 bis 8 Fuss unterhalb der Mündung stehen, indem beim Aufsteigen der Röhre der Wasserspiegel durch den Luftdruck so weit gehoben wird. Im Wesentlichen hat man das Princip der Gasometerglocke vor sich, nur mit dem Unterschiede, dass hier Luft mit einer bedeutend höheren Pressung angewendet wird. Es liesse sich an der Tiefe des Brunnens vielleicht bedeutend sparen, indem man die bei den Gasometern jetzt vielfach übliche Construction der Teleskopgasometer anwendete, wobei die Glocke aus einer eigentlichen Glocke und 1 bis 2 Ringen besteht. Hier wird zuerst die Glocke gehoben, greift dann, ehe sie aus dem Wasser heraustritt, mit ihrer umgebogenen unteren Kante unter die in entgegengesetzter Richtung gebogene obere Kante des nüchsten Ringes und so fort, bis die ganze Teleskopglocke ausgezogen ist. Die Tiefe des Bassins kann dann natürlich auf 1/2 oder 1/3 vermindert werden. Die Absperrung erfolgt durch das im aufgebogenen Rande stehenbleibende Wasser. Wollte man dieses Princip bei dem pneumatischen Aufzuge anwenden, so müssten die Ringe wegen des starken Luftdruckes mindestens 6 Fuss tief sein. Die Art der Operation ist nun eine sehr einfache. Steht die Aufzugglocke unten auf, so fährt man die beladenen Wagen auf und öffnet dann den Luftzusuhrungshahn. Es tritt die Luft ein und treibt die Glocke langsam steigend in die Ist sie oben angekommen, so wird durch Schliessen des Hahns das weitere Steigen unterbrochen, die Wagen herunter gefahren, entleert, die leeren Wagen zurück gebracht und nun ein Ventil am oberen Ende geöffnet, aus dem die Luft in dem Masse entweicht, als der Aufzug wieder herab sinkt. Die Sache ist so einfach, dass weitere Erklärungen kaum nöthig erscheinen. --

Hohofenbetrieb mit comprimirtem Torf. — Auf den Creevelea-Eisenwerken in Staffordshire 1) werden gegenwärtig zwei Eisenhohöfen gebaut, welche ausschliesslich mit Torf betrieben werden sollen. Derselbe wird zuvor nach einer besonderen Methode von Versmann präparirt, d. i. condensirt und getrocknet. Versuche, welche man vorher in einem sehr grossen, 22 Fuss hohen Gupoloofen machte, gaben in Bezug auf Qualität des erzeugten Eisens, welches bedeutend besser war als Cokseisen, und ökonomische Vortheilhaftigkeit der Erzeugung sehr gute Resultate, so dass man sich sogleich zur Anlage der zwei Hohöfen entschloss.

Mining Journ. 1863 Nr. 1424; Berg- u. hüttenm. Zeitung 1863
 148.

- E. Boulanger und J. Dulaix 1) theilen die Resultate ihrer Versuche über Verhüttung reicher und schwer reducirbarer Eisenerze mit. Die Verhüttung reicher Erze hat immer Schwierigkeiten gemacht, weshalb man diese nicht für sich allein anwendet, sondern mit ärmeren Sorten in der Weise gattirt, dass ein Möllergehalt von höchstens 35 Proc. resultirt. Wird diese Grenze überschritten, so entsteht ein heisser oder trockener Ofengang, es fallen poröse Schlacken und die untere Partie des Hohofens wird - oft sogar bis zur Mitte des Schachtes - weggefressen, so dass die Campagne nur von kurzer Dauer ist. In Belgien gehören zu den Erzen, welche sich schwierig verhütten lassen: Eisenglanz, kohlensaures Eisenoxydul in rohem oder geröstetem Zustande, einige reiche Erze aus Flandern u. s. w. Man unterscheidet kalt- und heissgehende Erze. Erstere erfordern mehr Coks und geben oft eisenhaltige Schlacken, während letztere weniger Coks bedürfen und Schlacken mit geringem Eisengehalte liefern. Diese Verschiedenheit beruht in ihrer Reducirbarkeit. Heissgehende Erze sind solche, welche sich reduciren, bevor sie in die Ofenzone gelangen, in welcher eine zur Verschlackung des nicht reducirten Eisenoxyds hinreichende Temperatur herrscht. Vorzugsweise gehören hierher die thon- und kalkhaltigen Erze von wenigstens 35 Proc. Zu den kaltgehenden Erzen rechnet man
- 1) die kiesigen Erze, bei denen die Kieselerde ganz oder theilweise in freiem Zustande auftritt. Kommen diese Erze unreducirt in eine sehr heisse Ofenzone, so silicirt sich das nicht reducirte Eisenoxyd.
- 2) Die zu festen Erze. Da sie sich den reducirenden Gasen verschliessen, so kommt es, dass sich in einer sehr heissen Ofenzone rasch eine Umwandlung in Eisenoxydul vollzieht.
- 3) Die zu reichen Erze. Bei ihrer Anwendung mangelt es an Schlacke und die Gase entsteigen den unteren Ofenräumen mit einer solchen Temperatur, dass sich der obere Schacht sehr erhitzt, wobei sich die Erze verschlacken. Da die reichen Erze gewöhnlich auch fest sind, so passt auf sie das unter 2. Angeführte.
- 4) Die Spatheisensteine. Ihre Zersetzung erfordert eine gewisse Temperatur und absorbirt Wärme, indem die Kohlensäure frei wird. Diese Erze können sich erst dann reduciren, wenn die Kohlensäure bei einer schon hohen Temperatur entwichen ist, worauf sie sogleich in eine Ofenzone gelangen, in welcher sich Eisensilicat bildet. Vor der Röstung enthalten sie 30—35 Proc.; ist aber ihre Kohlensäure ausgetrieben, so halten sie geröstet 45—50 Proc. und sind alsdann unter 3. zu rechnen.

<sup>1)</sup> E. Boulanger u. J. Dulaix, Revue universelle (6) 1862 p. 57; Polyt. Centralbl. 1863 p. 63; Chem. Centralbl. 1863 p. 874.

Die Bezeichnung von kalt- und heissgehenden Erzen beruht demnach darauf, ob sie mehr oder weniger leicht Eisensilicat bilden. dieses erzeugt, so lässt es sich nur mit grossem Brennmaterialaufwande 1 Kilogrm. Robeisen, welches aus der Reduction eines solchen Silicats resultirt, erfordert 0,78 Kilogrm. Kohlenstoff mehr. als wenn es aus der Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxydgas Um den Verlust zu decken, welchen die Reduction des Eisensilicats bewirkt, hat man die reichen Erze, trotz der Unzulänglichkeit der Schlacke, mit viel Coks verhüttet und erhielt mehr oder weniger weisses Robeisen und eine eisenhaltige Schlacke. Das Mittel zur Beseitigung dieser Uebelstände besteht darin, dass der Cokssatz im richtigen Verhältnisse zu der sich bildenden Schlacke gewählt wird, wodurch eine gleichmässige Vertheilung der Hitze auf Eisen und Schlacke erfolgt, so dass die Gase keine Temperatur annehmen können. bei welcher sich in den oberen Räumen des Schachtes das Eisenoxyd des Erzes verschlackt. Natürlich müssen die festen Erze gehörig zerkleinert sein.

Versuche haben bestätigt, dass

i

- 1) 1 Grm. Frischroheisen, wenn es aus dem Ofen kommt, 309 Wärmeeinheiten besitzt, desgleichen 1 Grm. Schlacke 433. Die Summe Wärmeeinheiten, welche 100 Kilogrm. Roheisen und die entsprechende Menge Schlacke absorbiren, beträgt 50 Proc. von derjenigen des dazu verbrauchten Kohlenstoffs im Brennmateriale.
- 2) 1 Grm. Gussroheisen hat 337 Wärmeeinheiten, 1 Grm. Schlacke 492; die Summe, welche 100 Kilogrm. Roheisen und die entsprechende Menge Schlacke absorbiren, beträgt 45 Proc. von den Wärmeeinheiten des dazu verbrauchten Kohlenstoffs.

Nimmt man an, dass ein Grm. Coks 0,82 Grm. Kohlenstoff und 13 Proc. Asche enthält, so ergiebt sich, dass diese Quantität Brennmaterial, indem sie sich in Schlacke und Kohlenoxydgas verwandelt, 1,950 Wärmeeinheiten entbindet, eine Zahl, welche annähernd den Nutzeffect von Coks ausdrückt, der 13 Proc. Asche und 5 Proc. flüchtige Bestandtheile enthält. Nach der Quantität Schlacke, welche die verschiedenen Erze liefern, muss der Coksverbrauch bemessen werden.

Für Erze mit einem Eisengehalte von

- 25 Proc. 30 Proc. 35 Proc. 40 Proc. 45 Proc. 50 Proc. ergaben sich per Kilogr. Roheisen an Schlacke:
- 3,10 K. 2,25 K. 1,60 K. 1,15 K. 0,80 K. 0,50 K. und man erhält

### 1) für Frischroheisen.

A. Gehalt. B. Roheisen. C. Schlacke. D. Wärmeeinheiten per Grm.

A.	В.	С.	D.
25 Proc.	1 Grm. <b>×</b>	309 + 3,10 Grm. × 433 =	1651
30 "	1 " ×	$309 + 2,25$ , $\times 433 =$	1283
35 "	1 " ×	$309 + 1,60$ , $\times 433 =$	1001
40 "	1 " ×	$309 + 1,15$ , $\times 433 =$	807
45 "	1 " ×	$309 + 0.80$ , $\times 433 =$	655
50 "	1 " ×	$309 + 0.50$ , $\times 433 =$	525
-	2) f	ür Gussroheisen.	
25 Proc.	1 Grm. <b>×</b>	$337 + 3,10 \text{ Grm.} \times 492 =$	1862
30 "	1 " ×	$337 + 2,25$ , $\times 492 =$	1444
35 "	1 " ×	$337 + 1,60 $ , $\times 492 =$	1124
40 "	1 " ×	$337 + 1,15$ , $\times 492 =$	930
45 "	1 , ×	$837 + 0.80 $ , $\times 492 =$	730
50	1 . ~	$337 \pm 0.50 - \times 492 =$	583

Der Coksverbrauch stellt sich darnach wie folgt heraus:

	<ol> <li>Für Frischroheisen.</li> </ol>			
Gehalt	Zu erzeugende Wärme	Cokssatz		
25 Proc.	3302	1,69 Kilogrm.		
30 "	2566	1,31		
35 "	200 <b>2</b>	1,02 "		
40 "	1614	0,83 "		
45 "	1310	0,67 +		
50 "	1050	0,54 "		
·	<ol><li>Für Gussroheisen.</li></ol>			
25 Proc.	4360	2,23 Kilogrm.		
30 "	3209	1,64 "		
35 "	2498	1,28 "		
40 "	2007	1,03 "		
45 "	1622	0,83 "		
50 "	1295	0,66		

Für 100 Kilogr. Robeisen sind darnach erforderlich bei 25 30 35 40 45 50 Proc. Eisengeh.

25 30 35 40 45 50 Proc. Eisengeh. zum Frischen 169 131 102 83 67 54 Kilogrm. Coks, zum Giessen 223 164 128 103 83 66 "

Ausser dem entsprechenden Verhältnisse zwischen der anzuwendenden Coksmenge und dem Eisengehalte der Beschickung bedarf es zur Zugutemachung reicher Erze noch eines Zuschlags von Eisenhohofenschlacken, einer Verminderung der Höhe des Ofenschachtes oder einer Beschränkung der Räumlichkeit desselben, sowie behufs Darstellung von Frischroheisen eines Zuschlags von Puddelofenschlacken, welche das vollständig aus dem Erze reducirte und gekohlte Eisen im Herde theilweise entkohlen sollen. Man muss auf 100 Th. Roheisen 40 Th. Puddelschlacken in möglichst grossen Stücken verwenden, um ihre völlige Reduction im Ofenschachte zu verhüten. Die Verf. haben sich ihr Verfahren zum Verschmelzen von Eisensteinbeschickungen mit über 35 Proc. Eisen für Belgien patentiren lassen.

H. Caron 1) beschäftigte sich mit der Herstellung von phosphorlosem Roheisen. Alle bisher vom Verf. in der Absicht angestellten Versuche, dem Roheisen den Phosphor zu entziehen, blieben bisher fruchtlos, und der Verf. konnte sich sogar überzeugen, dass das Roheisen grossentheils den Phosphor absorbirt, welcher es im Zeitpunkt seiner Bildung umgibt, besonders wenn die Schlacken kieselerde-Als er nämlich vollkommen phosphorfreie Eisenerze mit Holzkohle behandelte, welche mit phosphorsaurem Kalk und Kieselerde versetzt war, fand er stets in dem so erzeugten Robeisen fast allen Phosphor wieder, welchen er als phosphorsaures Salz in den Tiegel gebracht hatte. Verf. theilt im Folgenden die genauen Resultate seiner Versuche mit, bei welchen Spatheisenstein von Benndorf in einem gefütterten Tiegel durch Holzkohle reducirt wurde, welche mit phosphorsaurem Kalk gemengt war. Der Zusatz von phosphorsaurem Kalk wurde nach dem Ausbringen des Erzes berechnet, um 1 Proc. Phosphor in das erhaltene Roheisen einführen zu können.

6	Phosphor in 100 Roheisen
Nr. 1 Reduction mit 15 Proc. Kieselerde	0,92
Nr. 2. — Reduction mit 10 Proc. Kieselerde	0,89
Nr. 3. — Reduction mit 5 Proc. Kieselerde	0,87
Nr. 4. — Reduction ohne Zusatz	0,85
Nr. 5. — Reduction mit 5 Proc. kohlensaurem Kalk	0,82
Nr. 6. — Reduction mit 10 Proc. kohlensaurem Kalk	0,82

Da es kein Mittel zu geben scheint, um dem Roheisen den darin enthaltenen Phosphor zu entziehen und ausserdem dasselbe sich jedesmal mit diesem Körper verbindet, wenn es damit zusammentrifft, so muss man nothwendig bei der Roheisenfabrikation alle Umstände zu vermeiden suchen, welche beitragen können, um dieses schädliche Metalloid in das Eisen einzuführen. Unter diesen Ursachen ist eine, welcher man gewöhnlich wenig Wichtigkeit beilegt, nämlich die chemische Zusammensetzung der vegetabilischen Brennmaterialien. Holz enthält Phosphor, daher auch das Roheisen, welches mit Holz aus Eisenerzen erblasen wurde, worin sich keine Spur von Phosphor nachweisen lässt, stets wenigstens 0,2 Proc. Phosphor enthält (nach Kar-In diesem Verhältniss ist der Phosphor nicht schädlich; ein Phosphorgebalt von 0.5 Proc. bringt auch noch keinen Nachtheil, aber bei einem Phosphorgebalt des Roheisens von 0.7 Proc. erhält man daraus ein Stabeisen, welches schon durch den Schlag zerbricht, obgleich es noch im rechten Winkel gebogen werden kann. Es ist daher von der

<sup>1)</sup> H. Caron, Compt. rend. LVII p. 167; Dingl. Journ. CLXIX p. 349; Berg- u. hüttenm, Zeit. 1863 p. 439.

grössten Wichtigkeit, niemals Holzkohlen anzuwenden, welche dem Roheisen 0,7 Proc. Phosphor zu geben vermögen.

Zu diesem Zweck muss man das Holz, welches zur Reduction des Eisenerzes verwendet werden soll, entsprechend wählen. Die verschiedenen Holzarten enthalten verschiedene Mengen von Phosphor, welche überdies nach der Beschaffenheit des Bodens, worin das Holz gewachsen ist, variiren. Berthier<sup>1</sup>) hat in dieser Hinsicht Analysen gemacht, welche allen Metallurgen bekannt sind, wobei er jedoch den hier besprochenen Umstand nicht hervorhob. Die Eiche von Roqueles-Arts zum Beispiel, deren Asche 0.008 Phosphorsäure enthält, könnte als Reductionsmittel nicht durch die Hagebuche der Somme oder der Nièvre ersetzt werden, deren Verbrennungsrückstände bis 0.09 oder 0,10 Phosphorsäure enthalten. Da diese zwei Holzarten beiläufig die gleiche Menge Asche geben, so ist es einleuchtend, dass die Eiche von Roque-les-Arts, welche höchstens 0.12 Proc. Phosphor in das Roheisen einführen würde 2), der Hagebuche von Nièvre vorzuziehen wäre, welche dem Eisen wenigstens 1 Proc. zubringen könnte. Die im ersteren Falle absorbirte Phosphormenge würde keinen Nachtheil verursachen, im zweiten Falle wäre sie aber unbestreitbar schädlich. Wenn es also zur Erzeugung eines Roheisens von guter Qualität unumgänglich nöthig ist, die zu reducirenden Erze mit Sorgfalt zu wählen, so ist es nicht weniger wichtig, sich zu versichern, dass das Reductionsmittel, nämlich das Brennmaterial, dem Metall keine schädlichen Unreinigkeiten zuführen wird, die man hernach nicht mehr entfernen könnte.

## III. Eigenschaften und Constitution des Roheisens.

Rammelsberg<sup>3</sup>) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die chemische Natur des Roheisens. Durch die Untersuchungen Karsten's<sup>4</sup>) ist es ausser Zweifel gesetzt, dass der Kohlenstoff im Roheisen theils in chemischer Verbindung, theils als Graphit beigemengt vorkommt. Jener, der chemisch gebundene, nimmt beim Auf-

<sup>1)</sup> Berthier, Essais par la voie sèche, Tome I p. 262.

<sup>2)</sup> Das Maximum von Phosphor, welches ein Roheisen aus dem Brennmaterial absorbiren kann, ist leicht zu berechnen, wenn man den Phosphorgehalt der angewandten Holzkohle und die durch ein bestimmtes Gewicht dieser Kohle erzeugte Roheisenmenge kennt.

<sup>3)</sup> Rammelsberg, Monatsberichte der Berliner Akademie 1863 April und Mai; Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 393; Dingl. Journ. CLXX p. 193; Berg- u. hütteum. Zeit. 1863 p. 414; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1427; Chem. Centralbl. 1863 p. 553.

<sup>4)</sup> Karsten, Eisenhüttenkunde 3. Aufl. I p. 181.

lösen des Roheisens in Säuren (Chlorwasserstoffsäure) an der Zersetzung Theil, der letztere ist indifferent. Der gebundene Kohlenstoff verhält sich ähnlich dem Schwefel. Phosphor und vielleicht auch dem Kiesel, von welchen sich beim Auflösen ihrer im Roheisen enthaltenen Verbindungen mit Eisen flüchtige Verbindungen mit Wasserstoff bilden, so zwar, dass der Schwefel dadurch vollständig, der Phosphor theilweise entfernt wird, und selbst der Kiesel beim Auflösen von Kieseleisen nach Calvert eine, jedoch jedenfalls nur kleine Menge Siliciumwasserstoff bilden soll. Wenn die zum Auflösen des Kohlenstoffeisens dienende Säure concentrirt ist, wird von dem chemisch gebundenen Kohlenstoff nichts im freien festen amorphen Zustande abgeschieden, sondern derselbe verwandelt sich vollständig in jene stark riechende flüchtige ölartige Verbindung, die grossentheils in dem freien Wasserstoff verdunstet und nur in kleiner Menge in der sauren Flüssigkeit sich auflöst. Karsten hatte aus vielfachen Versuchen den Sehluss gezogen : die beiden in ihren physikalischen Eigenschaften verschiedenen Arten des Roheisens, das graue und das weisse, sind hauptsächlich chemische Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, aber das graue ist mit ausgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) gemengt. Daher hinterlässt weisses Roheisen beim Auflösen in Säuren keinen kohligen Rückstand.

Als C. Bromeis die Eisenhüttenprodukte der Werke von Mägdesprung (Anhalt-Bernburg) untersuchte (1842), fand er nichts desto weniger in allen dortigen Arten weissen Roheisens eine nicht unbedeutende Menge Graphit, und zwar in der ausgeprägtesten Art, dem Spiegeleisen, sogar etwas mehr als in den übrigen. Nach C. Bromeis ist nämlich der Gehalt an Kohlenstoff im Mägdesprunger

	gebunden Proc.	Graphit Proc.	Summe Proc.
grellen weissen Roheisen	3,518	0,500	3,018
garen "	2,908	0,550	3,458
Spiegeleisen	3,10	0,72	3,820
so dass etwa 1/5 des Kohlenstoffs i	n diesen Eisena	rten als Gr	aphit vor-

Aber das Spiegeleisen von Mägdesprung steht in dieser Beziehung nicht allein da. Der Verf. hat neuerlich dasjenige von der Lohhütte bei Müsen (Siegen), welches nach Karsten 5,8 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthält, näher geprüft und darin ebenfalls Graphit gefunden, den man in der That schon durch eine Lupe hier und da in den Höhlungen der silberweissen Blätter erkennen kann¹). Als

In seiner vor 18 Jahren erschienenen Metallurgie hat Rammelsberg schon bemerkt, dass beim Erkalten grösserer Massen von Spiegeleisen die Graphitbildung wohl nie ganz zu verhindern ist.

108,266 Grm. in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschluss aufgelöst wurden, blieb ein dunkler Rückstand, der, nach wiederholtem Kochen mit frischer Säure und Auswaschen in einer Platinschale mit mässig starker Kalilauge übergössen, eine heftige Entwickelung von Wasserstoffgas zeigte, indem sich das Siliciumoxyd, welches mit dem Graphit gemengt war, als Kieselsäure auflöste (und der vorher schwache Geruch der flüchtigen Kohlenstoffverbindung stark hervortrat). Nach dem Digeriren wurde die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt: die Waschwässer gingen trübe hindurch, und als die Ursache dieser Trübung ergab sich Titansäure, welche allerdings nur bei Anwendung so grosser Mengen Material im Roheisen selbst nachzuweisen ist 1). Der rückständige Graphit färbte Aether und Alkohol beim Kochen schwach gelblich; er wurde schliesslich noch mit Säure und Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Er hatte nun ein ganz reines Ansehen und wog 1,848 Grm., d. h. er betrug 1,707 Proc. des Roh-Beim Verbrennen in Sauerstoff hinterliess er 5.56 und 5.85. im Mittel 5.7 Proc., so dass seine wahre Menge, wenigstens annähernd. 1.742 Grm. = 1.61 Proc. des Roheisens ist. Nimmt man nun den gesammten Kohlenstoffgel alt dieses Roheisens mit Karsten zu 5.8 Proc. an, so macht der chemisch gebundene nur 4,2 Proc. aus.

Ungeachtet, wie hiernsch erwiesen ist, zwischen den blättrigen Massen des Spiegeleisens sich Ausscheidungen von Kohlenstoff finden können, wird doch Niemand bezweifeln, dass das Spiegeleisen selbst ein homogener und physikalisch wohl charakterisirter Körper ist. Aber höchst selten gelingt es, wirkliche Krystalle zu finden, denn die Masse stellt nur ein Aggregat blättriger polyëdrischer Theile dar (gleich dem Zink), deren Neigungen nichts Constantes haben. Nur einmal hat der Verf. in Höhlungen kleine Krystalle gefunden, rechtwinklig vierseitige Tafeln, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von 112° 24' zeigten (Winkel der Zuschärfungsfläche gegen die Tafelfläche = 123³/4°). Die unvollkommene Ausbildung lässt nicht entscheiden, ob diese Krystalle zweigliederig sind, wie es den Anschein hat.

Es ist also gewiss gerechtfertigt, das Spiegeleisen als eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen zu betrachten (die freilich etwas Kieseleisen und Phosphoreisen gleich wie die entsprechenden Manganverbindungen einschliesst), und Karsten hat es in der That für das Roheisen mit dem Maximum des Kohlenstoffgehalts

<sup>1)</sup> Die aufgelöste Kieselsäure wurde — 1,345 — 0,628115 Kiesel — 0,58 Proc. gefunden, wobei die in der sauren Auflösung des Eisens enthaltene nicht in Anschlag gebracht ist. Karsten giebt im Ganzen nur 0,524 Proc. Kiesel an.

angesehen, der nach ihm stets 5 bis 6 Proc. beträgt. Allein diese Ansicht ist ganz unbegründet; das Spiegeleisen kann sehr ungleiche, grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff enthalten, ohne in seinen äusseren Eigenschaften verändert zu werden. Will man nicht die älteren Versuche Berthier's anführen, der im Spiegeleisen höchstens 3,6 Proc. Kohlenstoff fand, so muss doch das Mägdesprunger Spiegeleisen, welches nach C. Bromeis gar nur 8,1 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthält, Karsten's Ansicht mindestens zweifelhaft erscheinen lassen. Um aber Gewissheit über diesen Punkt zu erlangen, hat der Verf. selbst das Spiegeleisen von Mägdesprung zu verschiedenen Zeiten auf seinen Kohlenstoffgehalt untersucht.

(:

Verbrennung mit chroms. Bleioxyd = 3,823
Methode von Weyl') = 3,90
Zerlegung von Kupferchlorid = 3,786
Bromeis hatte gefunden = 3,86

Es wäre denkbar, dass im Spiegeleisen ein anderer electronegativer Körper gleichsam als Vertreter des Kohlenstoffs vorhanden wäre. Dies könnte wohl nur der Kiesel sein. Allein die Analysen zeigen gerade das Umgekehrte: die kohlenreichen Spiegeleisen (Müsen, Sayn) sind auch die kieselreichen und umgekehrt. In jenen ist mehr als ein halbes Procent Kiesel enthalten, in dem Mägdesprunger nur 0,17 Prc., und in den steirischen, die nach Buchner auch nur 3,75 bis 4,14 Proc. Kohlenstoff enthalten, soll gar nur 0,01 bis 0,27 Proc. Kiesel sich finden.

Vor längerer Zeit suchte Gurlt<sup>2</sup>) zu beweisen, dass es zwei bestimmte Carburete des Eisens giebt, Viertel- und Achtel-Carburet, Fe<sub>4</sub>C und Fe<sub>8</sub>C, und dass das Spiegeleisen das erstere, das oktaëdrisch krystallisirte graue Roheisen das letztere sei. Die Berechnungen aber, worauf diese Annahmen sich stützen sollen, sind ganz hypothetisch, selbst wenn die Zusammensetzung des Spiegeleisens constant wäre, was sie nicht ist. Man kann allerdings die Hypothese aufstellen, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen im Roheisen analog zusammengesetzt sind dem Kieseleisen, Phosphoreisen und Schwefeleisen, die darin vorkommen, und dass das Mangan isomorph dem Eisen sei. Berechnet man aber das Atomverhältniss jener elektronegativen Körper zu dem dieser elektropositiven, so erhält man für das Spiegeleisen von

Müsen 1:4,5 Mägdesprung 1:5,3

mithin keineswegs das Verhältniss von 1 At.: 4 At. Aber ebenso-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 9.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 8.

wenig existirt das angebliche Achtel-Carburet Fe<sub>8</sub>C, von dem Gurlt behauptet, es erscheine als krystallisirtes granes Roheisen. Nicht selten tritt bekanntlich der Fall ein, dass graues Roheisen deutliche Oktaëder bildet, die zwar nicht messbar, höchst wahrscheinlich jedoch regulär sind. Der Verf. stellt hier vier Analysen solchen krystallisirten Roheisens zusammen:

- 1) Vom Harz (wahrscheinlich von Rothebütte). Von dem Verf. untersucht.
- 2) Von Lauchhammer: spec. Gewicht == 6,39 bis 6,43. Ebenfalls von dem Verf. untersucht (aus Wiesenerzen erblasen).
  - 3) Von Gleiwitz. Von Gurlt analysirt.
  - 4) Von der Lölling in Kärnthen. Von R. Richter analysirt.

	1.	2.	3¹).	4.
Graphit	2,604	2,519	2,84	2,122
Kohlenstoff	0,201	0,373	2,46	0,967
Kiesel	1,896	1,148	0,26	0,972
Phosphor	0,065	0,406	,	0,021
Schwefel	0,069	0,048	3	0,008
Arsenik		•		0,005

Das Atomverhältniss dieser elektronegativen Körper und des Eisens (Mangans) ist

> in 1 == 1:19 2 == 1:21 3 == 1:8 4 == 1:12,5

also nur in der von Gurlt selbst untersuchten Probe so, wie allgemein von ihm vorausgesetzt wird. Auch die Berechnung anderweitiger guter Analysen grauen Roheisens lehrt, dass stets auf 1 Atom Kohlenstoff (Kiesel, Phosphor) weit mehr als 8 Atome Eisen kommen.

Wir sehen also: Weisses und graues Roheisen sind unter günstigen Umständen fähig, in bestimmten Formen zu krystallisiren; eine Einlagerung frei ausgeschiedenen Kohlenstoffs verhindert die Bildung der Krystalle oder die krystallinische Ausbildung der Masse nicht. Beide bestehen aus Kohleneisen, Kieseleisen und Phosphoreisen, deren Zusammensetzung nicht immer dieselbe, überhaupt im Einzelnen nicht zu ermitteln ist. Wenn aber die Zusammensetzung, d. h. das Verhältniss der Bestandtheile in krystallisirten Körpern schwankend ist, ohne dass die Form sich ändert, so darf man den Grund sicherlich nur in der Isomorphie der Körper suchen, und eine solche dürfte beim Roheisen als einzig mögliche Erklärung seiner Constitution gelten.

Das Eisen im reinen metallischen Zustande kennt man zwar nicht

Gurlt's Angabe von 2,46 Proc. gebundenem Kohlenstoff erscheint nicht weniger problematisch, als die, dass nur Spuren von Phosphor vorhanden seien.

krystallisirt, allein Stabeisen und Meteoreisen haben die Struktur regulär krystallisirter Körper. Der Kohlenstoff krystallisirt als Diamant Der Kiesel oder das Silicium krystallisirt regulär. Phosphor krystallisirt regulär. Die wesentlichen Bestandtheile des Roheisens treten also für sich in denselben Krystallformen auf, und wenn diese auch regulär sind, so hat es doch nichts Unwahrscheinliches, dass alle diese Elementarstoffe isomorph sind, so dass der Verf. glaubt, man könnte das Roheisen als eine isomorphe Mischung seiner Bestandtheile ansehen, woraus dann die Wechsel in seiner Zusammensetzung sich erklären. Der Kohlenstoff ist, seiner Ansicht nach, als chemisch gebundener in einem regulär krystallisirten Roheisen in der Diamantmodification enthalten. Ueberhaupt giebt es ja eine Anzahl regulär krystallisirter isomorpher Mischungen von Metallen, theils solcher, welche aus zwei regulären Metallen bestehen, wie die Legirungen von Gold und Silber, von Blei und Silber (Werkblei), von Silber und Quecksilber (die natürlichen Amalgame AgHg, und AgHg,), theils solcher, deren eines Metall für sich gewöhnlich nicht regulär auftritt. Aber offenbar ist die Heteromorphie eine durchgreifende Eigenschaft elementarer Körper, und eben so gut bei den Metallen wie beim Schwefel und Kohlenstoff vorhanden. Die rhomboëdrischen (Antimon, Arsenik, Tellur, Wismuth, Zink, Palladium, Iridium, Osmium) und das tetragonale, dem Bor isomorphe Zinn sind sicherlich unter Umständen fähig, in den Formen des regulären Systems aufzutreten gleich wie Gold. Silber. Kupfer, Blei u. s. w., oder auch das Zinn hexagonal sein können. ---

Auch Crossley 1) theilt seine Meinung über die Constitu-Zunächst widerlegt er die bisher auftion des Roheisens mit. gestellten Ansichten über die Unterschiede zwischen grauem und weissem Roheisen und nimmt an, dass graues Roheisen nicht ein Gemenge von Kohleneisen und Graphit, sondern eine höhere Kohlungsstufe des Eisens, als weisses Roheisen, enthalte und dass die verschiedenen Roheisensorten Gemenge dieser beiden Carbonide mit metallischem Eisen seien. Von grauem Roheisen mit 3,93 Proc. C. wurden 4 Stücke jedes in hoher Temperatur während kurzerer und längerer Zeit erhitzt, wobei das am kürzesten erhitzte oberflächlich etwas Graphit und im Ganzen 3,86 Proc. C. enthielt, während die übrigen mit der Heizdauer immer weniger Graphit ausschieden und sich dem halbirten Eisen näherten, ohne dass ihr Kohlenstoffgehalt von dem ursprünglichen Es rührt dies daher, dass der vom grauen Eisen anfangs abgegebene Kohlenstoff sich bei weiterem Erhitzen mit dem im Roh-

<sup>1)</sup> Crossley, Min. and smelt. Magazine IV p. 157; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 439.

eisen enthaltenen metallischen Eisen verbindet und weisses Eisen erzeugt:

Schott1) theilt seine Beobachtungen über die Krystallisa. tion des Roheisens und den Zusammenhang derselben mit der Festigkeit mit. Die auf der Oberfläche des flüssigen Roheisens stattfindenden Bewegungen zeigen bestimmte, aber je nach der Beschaffenheit des Eisens und nach dem grösseren oder geringeren Kohlenstoffgehalte desselben verschiedene Figuren; auch lässt die Oberfläche des erkalteten Eisens je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene Merkmale erkennen, welche zum Theil mit jenen Bewegungen zusam-Die erwähnten Figuren rühren offenbar von dem Bestreben des Eisens zu krystallisiren her, und mikroskopische Untersuchungen haben die krystallinische Beschaffenheit des Eisens vollständig festgestellt. Nach denselben zeigt das gare Eisen mit dem grössten Kohlenstoffgehalte, welches im flüssigen Zustande nur parallele Spalten bildet, nach dem Erkalten unter dem Mikroskop zwar krystallinische Bildung, ist aber von Graphitblättchen lagenweise durchsetzt, welche eine besondere Festigkeit des Eisens nicht zulassen. Garftüssiges Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt zeigt auf der flüssigen Oberfläche Spalten mit Seitenästen und nach dem Erkalten bereits geordnetere krystallinische Zusammensetzung und nur wenig Graphiteinlagerung; die unter einander sich durchbrechenden Krystalle treten schon deutlicher hervor. Das halbirte Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt lässt im flüssigen Zustande in den Bewegungen auf der Oberfläche beim Holzkohlenroheisen Kreuze, beim Coksroheisen Dreiecke erkennen und entwickelt beim Erkalten noch vollständigere Krystalle, die bereits Auszweigungen und tannenbaumähnliche Ansätze bilden. Stark halbirtes Eisen zeigt diese Erscheinungen in erhöhtem Maasse. dünnflüssige Eisen, welches den geringsten Kohlenstoffgehalt besitzt, zeigt im flüssigen Zustande auf der Oberfläche kleine sternformige Figuren und nach dem Erkalten am vollständigsten verzweigte kleinere Krystallbildungen mit entweder gar keinen oder doch nur kaum zu bemerkenden Einlagerungen von Graphittheilen.

Von der krystallinischen Beschaffenheit nun, namentlich aber von dem bedeutenden Unterschiede in der Bildung, Zusammenreihung und Zusammenlagerung der Krystalle ist die Festigkeit des Eisens vollständig abhängig. Während lose an einander gefügte, von Graphitblättchen durchsetzte Krystalle auf eine geringe Festigkeit des Eisens schliessen lassen, wird dasselbe um so fester, je mehr die Krystalle netzförmig durcheinander greifen. Fortgesetzte, seit etwa 12 Jahren auf der Ilsenburger Hütte dauernd vorgenommene Versuche und Be-

<sup>1)</sup> Schott, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 334.

i

obachtungen haben zu solchen Gattirungen der Erze und zur Feststellung des Kohlenstoffgehaltes des Eisens geführt, dass man im Stande gewesen ist, besonders festes Eisen, z. B. Spiralfedern und Schwertklingen, welche die Elasticität des Stahls besitzen, darzustellen.

Ein glücklicher Zufall bei den verschiedenen Versuchen hat noch dahin geführt, das Eisen auf künstlichem Wege zu einer sehr deutlichen Krystallbildung zu bringen. Wenn man nämlich aus den halbkugelförmigen Formen, in welche die Eisenproben ausgegossen werden. von unten, sobald letztere in einer gewissen Stärke erstarrt sind, den noch flüssigen Theil des Eisens ablaufen lässt, so bilden sich, ähnlich wie beim Schwefel, in den auf diese Weise künstlich hergestellten Drusen ringsherum Krystalle, die mit blossem Auge deutlich zu erkennen sind. An der grösseren oder geringeren Schärfe dieser Krystalle kann der Flüssigkeitsgrad des Eisens deutlich erkannt wer-Die Beobachtungen der Form der einzelnen Krystalle und ihrer Zusammenfügung geben nun dem Hüttenmann Mittel an die Hand, nicht nur ein besonders festes, sondern auch ein sehr flüssiges Eisen zu erzeugen, wie letzteres die auf Ilsenburger Hütte gemachten Abgüsse von dem grossen Kupferniederschlage des Parthenonfrieses, 5 F. lang, 11/e F. breit und nur 1/16 Z. stark, von Visitenkarten etc. nachgewiesen haben. Diese günstigen Resultate verdankt man neben der Anwendung von Holzkohlen hauptsächlich den zu Gebote stehenden verschiedenartigen und vorzüglich guten Erzen und der durch vielfache Beobachtungen ermittelten passenden Beschickungsweise. eisen zeigt eine andere Beschaffenheit und es ist deshalb zu bezweifeln. dass sich mit demselben gleich gute Resultate erreichen lassen. die Erscheinungen der Krystallisation des Roheisens eine Wirkung bei Herstellung des Schmiedeeisens ausüben, ist noch nicht näher untersucht worden.

F. Centner<sup>1</sup>) macht Mittheilungen über das Schwimmen von festen Eisenstücken auf geschmolzenem Eisen. Der Verf. fand zunächst durch Versuche bestätigt, dass festes Gusseisen ungefähr <sup>1</sup>/<sub>28</sub> mehr wiegt als ein gleiches Volumen geschmolzenes; denn benutzt man irgend einen gusseisernen Körper von 28 Pfund Gewicht als Modell zur Bildung einer Form und füllt man diese mit geschmolzenem Eisen, so wiegt das entstehende neue Gussstück nur 27 Pfund, welches Gewicht natürlich auch für die flüssige Eisenquantität gilt, die nöthig war, um den mit dem 28pfündigen Modelle gebildeten Raum zu erfüllen. Wenn nun trotzdem unter gewissen Um-

<sup>1)</sup> F. Centner, Civilingenieur 1863 p. 219; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1329.

ständen die Beobachtung gemacht werden kann, dass feste Stücke auf geschmolzenem Eisen schwimmen, so müssen jener Differenz der specifischen Gewichte Ursachen entgegenwirken, durch welche ihr das Gleichgewicht gehalten wird. Zur Ermittelung derselben stellte der Verf. wiederholt mehrere Schwimmproben auf einer geschmolzenen Zu diesen Proben benutzte er vier Eisenmasse von 2000 Pfund an. verschieden geformte gusseiserne Körper von gleichem Volumen, und zwar: eine quadratische Platte von 6 Z. Seitenlange und 1 Z. Höhe. einen Würfel von 31/3 Z. Seitenlänge, einen Cylinder von 4 Z. Durchmesser und 3 Z. Höhe und eine Kugel von 4 Z. Durchmesser. dieser Körper hatte bei 36 Cubikzoll Inhalt 7 Pfund Gewicht. Grösse des den Eisenspiegel überragenden Volumens zeigte sich bei jedem dieser Körper anders, und zwar bei der Platte am grössten und bei der Kugel am geringsten; sie ist also abhängig von Form und Lage derjenigen Fläche, welche auf das flüssige Eisen drückt.

Um auf die Ursachen dieses Schwimmens zu kommen, ist zunächst daran zu erinnern, dass in jeder frei stehenden heissen Flüssigkeit zufolge der Abkühlung eine ununterbrochene Strömung der Art stattfindet, dass die inneren heissesten Partien nach oben steigen, während die äusseren kälteren nach unten fallen und so eine gewisse mehr oder minder bemerkbare Wallung erzeugt wird. Eine solche Wallung findet auch in jeder geschmolzenen Eisenmasse statt und macht sich hier ganz besonders bemerklich durch ein gleichzeitiges Ausscheiden und Aufsteigen von Schlackentheilchen, welche, an der Oberfläche angelangt, dort vorzugsweise dem Rande zugetrieben werden. nun ein festes Stück Eisen auf die geschmolzene Eisenmasse, so erhitzt sich ersteres alsbald auf Kosten der letzteren; die in den Poren des festen Stückes befindlichen Wasser- und Luftpartien werden expandirt. mit ziemlicher Kraft ausgetrieben und bilden eine jenem Auftriebe entgegengesetzte Strömung. Dieses Austreiben von Wasser und Luft kann sogar zur gefährlichen Explosion werden, wenn man die bekannte Vorsicht versäumt, das feste Stück vor der Berührung mit der flüssigen Ohne Zweifel sind nun schon diese ein-Masse etwas zu erwärmen. ander entgegenwirkenden Kräfte geeignet, den schwereren festen Körper mehr oder minder zu heben, je nachdem derselbe eine mehr oder minder günstige Angriffsfläche dazu bietet: Ausserdem ist aber auch zu berücksichtigen, dass das specifische Gewicht des festen Eisenstücks durch die vorgängige und beim Auslegen sofort gesteigerte Erhitzung um etwas gemindert wird, überhaupt das Verhältniss der Hitzegrade des geschmolzenen Eisens zu denen des festen Eisens einen Einfluss auf das mehr oder minder tiefe Eintauchen des letzteren haben muss. Schliesslich wird auch ein Einfluss geäussert durch das schon erwähnte fortwährende Aufsteigen von Schlackentheilchen, welche sich unter

den schwimmenden Körper legen, dort die demselben entströmenden Luftpartien theilweise fest halten und ihn so ebenfalls tragen helfen.

Wenn nun festes Gusseisen um 1/28 schwerer ist, als ein gleiches Volumen geschmolzenes, so beträgt das Uebergewicht für das Sinken eines jeden 7 pfundigen Probestücks nur 1/A Pfund, und es ist im vorliegenden Falle also nur dieses Viertelpfund, welches die besprochenen, einander entgegen wirkenden Kräfte zwischen Flächen von 12 und 36 Quadratzoll zu überwinden haben, um einen solchen Körper schwimmend zu erhalten. Begreiflicherweise muss aber dieses Schwimmen bei gesteigerter Grösse der festen Eisenkörper bald eine Grenze finden, und in der That kam der Verf. schon mit einem ersten Versuche zufällig dadurch gerade auf diese Grenze, dass er zunächst die vier festen Körper viermal so gross, also 28 Pfund schwer nahm, welche Körper, bis auf die Platte von 12 × 12 Zoll Grundfläche und 1 Zoll Höhe, sämmtlich auf dem Grunde verschwanden. Die Platte jedoch erhielt sich bei ruhigem Auslegen eben noch schwimmend, senkte sich aber mit ihrer Oberstäche sogar ein wenig tiefer als die Fläche des geschmolzenen Eisens. Es wurde also 1 Pfd. Uebergewicht bei 1 Quadratfuss schwimmender Fläche kaum noch getragen. Die übrigen drei Körper am Grunde der flüssigen Masse machten sich an der Oberfläche derselben durch anhaltend bestiges Wallen und ausleuchtende lange weisse Flammen bemerklich, welche Erscheinungen nur von den durch die Hitze ausgetriebenen Wasser- und Luftpartien herrühren konnten.

Diese Versuche mit 28pfündigen Körpern zeigten also, dass über dieses Gewicht hinaus, wenn man nicht dem schwimmenden Körper eine Fläche von mehr als 1 Quadratfuss giebt, das fragliche Schwimmen nicht mehr stattfindet. Hierbei wird allerdings unter Schwimmen ein theilweisses Herausragen des festen Körpers über dem flüssigen Spiegel, ohne dass derselbe auf dem Grunde aufruht, verstanden. Denn dass sieh die gesunkenen schweren Körper, Kugel, Würfel und Cylinder, leicht auf und ab tanzend in der flüssigen Masse herum bewegen liessen, das kann hier nicht mehr Schwimmen genannt werden, sondern ist eben der Uebergang vom Gleichgewicht zum Uebergewicht. Dass endlich auch die verschiedene Dichtigkeit verschiedener Eisensorten bei gleichen Temperaturen Einfluss auf den Grad des Schwimmens haben muss, unterliegt keinem Zweifel.

١

### IV. Veredlung von Roh- und Stabeisengegenständen, Eisenschmelzerei.

F. Storer 1) macht Mittheilungen über verkupfertes Eisen. Die vermehrte Benutzung des Eisens in der Schiffsbaukunst giebt den Vorschlägen von Mitteln gegen die Zerstörung jenes Metalls durch das Meerwasser eine grosse Wichtigkeit. Eine neue Methode. das Eisen vor der raschen Auflösung zu schützen, besteht darin, dasselbe mittelst einer Säure vollkommen blank zu ätzen, und dann in geschmolzenes und auf einer sehr hohen Temperatur erhaltenes Kupfer zu tauchen, so dass das letztere sich nicht blos über das Eisen legt. sondern sich anlöthet, dem Eisen incorporirt. Das so verkupferte Eisen verträgt das Abreiben, Hämmern, Ausstrecken, ohne dass der Kupferüberzug abgeblättert oder zerrissen wird; dasselbe zeigte sich nach mehr als neunmonatlicher Berührung mit Seewasser unangegriffen und liess sich wie neues Metall hämmern und strecken. Vor reinen Kupferplatten haben die verkupferten Eisenplatten den Vorzug einer grösseren Härte und Widerstandsfähigkeit neben dem geringeren Preis. Anwendung von verkupfertem Eisen anstatt des verzinkten zu Telegraphendrähten verspricht gleichfalls grosse Vortheile.

K. Waidelin und C. Gruber<sup>2</sup>) erhielten (für das Königreich Bayern) ein (nun erloschenes) Patent auf ein Verfahren zum Emailliren gusseiserner Kacheln. Nachdem die Kacheln durch eine Beize aus sehr verdünnter Schwefelsäure von Zunder und Rost befreit wurden, werden sie mit einem flüssigen Email, welches aus 1 Pfund Feldspath, 1 Pfd. Flussspath, 4 Loth Borax, 4 Loth Soda und 2 Loth Zinnoxyd gemischt, geschmolzen, dann mit Wasser zu einem dünnen Brei gemahlen wird, überzogen, darauf langsam getrocknet, und, wenn dies geschehen, in einem Muffelofen weiss glühend gemacht, wodurch das Email aufschmilzt. Die Bemalung oder Vergoldung geschieht, wenn das Grundemail aufgeschmolzen und die Kacheln wieder erkaltet sind, mit in Oel aufgelösten Porzellanfarben oder Gold, und werden dann diese Farben durch Glühen der Kacheln wieder aufge-Nach metallenen Modellen wird eine Kachel nicht mehr schmolzen. wie 21/2 bis 23/4 Pfd. wiegen, wodurch ein Ofen, selbst weiss emaillirt,

<sup>1)</sup> F. Storer, Journal of Commerce, United States; mitgetheilt von Emil Kopp im Répert. de chim. appl. 1863, Mars p. 99 (daraus in Dingl. Journ. CLXIX p. 315; Polyt. Centralbl. 1863 p. 969; Moniteur scientif. 1863 p. 633; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 422; Polyt. Notizbl. 1863 p. 255).

K. Waidelin u. C. Gruber, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863
 P. 221; Répert. de chim. appl. 1863 p. 357; Polyt. Centralbl. 1863
 p. 1031.

nicht höher wie ein irdener zu stehen kommt. Diese Kacheln sind so construirt, dass die am Rande derselben befindlichen Leisten den Lehmverstrich zwischen zwei Kacheln verdecken, und die Hohlkehlen der Seitenwände dienen dazu, den zur Verbindung nöthigen Lehm festzuhalten. Ueberdies können die Kacheln mit eisernen Klammern zusammen gefügt werden, was einem Ofen eine unverwüstliche Dauer geben würde.

K. Karmarsch 1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über den Formsand<sup>2</sup>). Ueber die erforderliche Beschaffenheit des Formsandes ist Nachstehendes bekannt: a) ein guter Formsand hat ein nicht zu grobes Korn, zeigt einen hinreichenden Grad von Bildsamkeit und Bindekraft, sowie Unschmelzbarkeit bei den Temperaturen, in welchen die Formen getrocknet werden oder mit dem flüssigen Metall in Berührung kommen; b) je feiner und schärfer der Guss ausfallen soll, um so feiner muss der Sand sein; c) die dem Sand durch Anmachen mit Wasser zu gebende Plasticität muss gestatten, die feinsten Umrisse des Modelles wiederzugeben und hinreichende Festigkeit der Form sichern: d) binsichtlich der Bindekraft unterscheidet man fetten und magern Sand und redet danach vom Giessen in grünem, oder nassem und trocknem, oder fettem Sand; magerer steht nach dem Trocknen nicht, wohl aber fetter; e) der Formsand besteht im Wesentlichen aus Quarzsand mit einer gewissen Menge Thon als Bindemittel und kommt entweder schon fertig in der Natur vor, oder muss durch Vermischen von fettem und magerem Sand, oder von magerem Sand mit Lehm oder Thon hergestellt werden: f) Eisenoxvd schadet der Güte des Formsandes nicht, ein bedeutender Kalkgehalt kann zur Frittung des Sandes beitragen. - Eine scharfe Grenze ist zwischen magerem und fettem Sand nicht zu ziehen und auch die Individualität des Formers übt ihren Einfluss auf die Beurtheilung seiner Die natürliche Beschaffenheit des Sandes wird durch verschiedene Zubereitungen oft wesentlich modificirt, z. B. fetten Sand macht man durch Trocknen oder gelindes Brennen oder durch Zusatz von schon gebrauchtem Sand magerer, desgl. durch Zusatz von Kienruss, Holzkohlen-, Steinkohlen- oder Kokespulver; man erhöht die Bindekraft durch Beimengung von Roggenmehl, Syrup, Oel, Bierhefe oder verdorbenem Bier etc.

Das gesammte Verhalten des Sandes hängt ab von seiner chemi-

Digitized by Google

<sup>1)</sup> K. Karmarsch, Hannov. Mittheil. 1862, Heft 4; Dingl. Jouru. CLXVIII p. 274; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 137.

<sup>2)</sup> Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. 1863, Bd. III p. 383-386 u. J. Percy, Metallurgy, London 1863 Vol. I p. 239 (deutsche Ausgabe von F. Knapp, 1862, Bd. I p. 244 u. 245).

schen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit. Formsande von gleicher procentischer Zusammensetzung können die verschiedensten Eigenschaften haben, da die Kieselerde in verschiedenen chemischen Verbindungen und der Quarz in abweichenden Grössen und Gestalten der Körner auftreten kann. Wesentlich ist für die Eigenschaften des Sandes seine physische Beschaffenheit, ob die Körner rund, scharfeckig, schuppig etc. sind, ob gleich grosse Körner oder ein Gemenge von Körnern verschiedener Grösse vorhanden ist etc. Es ist einleuchtend, dass eine scharfeckige Gestalt der Körner und ein Gemenge von gröberem mit feinerem das Stehen des Sandes befördert, weil alsdann weniger grobe Poren in der Masse bleiben und ein geringerer Thongehalt zu genügender Verkittung der Körner hinreicht. Es lässt sich deshalb, wie von Elsner vorgeschlagen, ein guter Formsand nach der chemischen Analyse allein nicht zusammensetzen.

K. hat nun die in der technologischen Sammlung der polytechnischen Schule in Hannover vorhandenen Proben von Formsanden hinsichtlich ihrer Verwendung und ihrer äusseren Beschaffenheit näher beschrieben, dieselben mikroskopisch untersucht und ihre Bindekraft durch Anmachen mit Wasser geprüft, während durch einen zweckmässig ausgeführten Schlämmprocess von Sauerwein das quantitative Verhältniss von groben, mittelfeinen und feinen Theilen im Sande, so wie deren chemische Zusammensetzung ermittelt ist.

Die der Untersuchung unterworfenen Sande waren folgende:

Magere Sande. — Nr. 1. Egyptischer Sand zum Formen für Silberarbeiter, reiner, grobkörniger Sand, bindet nicht. Nr. 2. S. v. Sebenstein bei Wiener Neustadt, wird für den nassen Eisenguss mit fetterem Sand Nr. 11 versetzt. Nach Sauerwein: SiO, 3,5, CaO, CO<sub>2</sub> 54,6, MgO, CO<sub>2</sub> 41,1, FeO, CO<sub>2</sub> 1,1; unregelmassige <sup>1</sup>/<sub>90</sub>—1/<sub>7</sub> Mm. grosse Körner mit ganz kleinen in grosser Menge. Nr. 3. Sehr magerer Sand von Neudörfel bei Wiener Neustadt, wird nur zum Versatz fetterer Sandsorten Nr. 11 und 12 gebraucht; SiO, 88,78, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 6,66, CaO 2,0, MgO 2,6; unregelmässig scharfeckige Körner von 1/12 -- 1/4, selbst 1/3 Mm. Nr. 4. S. v. Sheffield zur Eisengiesserei, SiO<sub>3</sub> 86,68, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,42, CaO 0,69; in Unregelmässigkeit und Grösse der Körner den vorigen ähnlich, jedoch ein Theil der letzteren mehr abgerundet und fast ohne alle kleinen Kör-Nr. 5. Sand zu Kernen für den Eigenguss aus dem Solling, Körner sehr verschiedener Grösse von 1/60-1/4 Mm., die allergröbsten nur in geringer Menge. Nr. 6. S. v. Birmingham, zur Eisengiesserei, viele grosse, zum Theil merklich scharfeckige Körner bis zu 1/4 Mm. messend, die kleinsten bis 1/60 Mm.; SiO<sub>3</sub> 87,6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,7, CaO 0,96. Nr. 7. S. aus der Lüneburger Eisengiesserei, viel

grobe Körner, meist über  $\frac{1}{6}$  Mm. messend, daneben ziemlich viel feine von  $\frac{1}{60}$  Mm.; SiO<sub>3</sub> 90,25, FuO<sub>3</sub> 5,51, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,1, CaO 0,23.

Fette Formsande. - Nr. 8. Gesiebter Sand vom Benter Berge bei Hannover für Messing- und Bronzeguss, unregelmässig rundliche Körnchen von  $1/_{60}$  —  $1/_{30}$  Mm., mitunter  $1/_{20}$  Mm. Grösse; SiO<sub>3</sub> 92,21, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,26, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,0, CaO 0,53, MgO Spur. Sand von Verden für Gelbgiesser, Gestalt der Körnchen wie beim vorigen, Grösse unter <sup>1</sup>/<sub>60</sub> Mm. bis meist zu <sup>1</sup>/<sub>30</sub> Mm., zuweilen <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mm.; SiO<sub>3</sub> 87,40, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,00, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,70, CaO 0,84, MgO Spur. Nr. 10. Sand aus Wien zum feinsten Kunstguss, meist 1/60 — 1/20 Mm. grosse Körnchen. Nr. 11. Sand aus Wien zu feinem Eisenguss, sehr viele Körner bedeutend unter  $\frac{1}{60}$  Mm., die grössten  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{15}$  Mm.; zum Trockenguss mit Nr. 2, zum Nassguss mit Nr. 3 vermengt. Nr. 12. Sehr fetter Sand von Neudörfel bei Wiener-Neustadt, als Formsand zu fett und deshalb zum Trockenguss mit Nr. 3 und zum Nassguss mit Nr. 3 in grösserer Menge versetzt; SiO<sub>2</sub> 55,85, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,74, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,6, CaO, CO<sub>2</sub> 12,18, MgO, CO<sub>2</sub> 0,99, FeO, CO<sub>2</sub> 5,4, HO 2,91; Körnchen von weniger als 1/60 Mm. Grösse, manche bis 1/20 Nr. 13. Sand von Fontenay-aux-roses bei Paris, zu feinem Bronzeguss, von 1/60-1/12 Mm., die gröberen Körner weit überwiegend; SiO<sub>3</sub> 82, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11, CaO Spur. Nr. 14. Grober Sand zur Eisengiesserei, neben feinen Körnchen solche bis 1/6 Mm. Grösse in erheblicher Anzahl. Nr. 15. Feiner Sand zur Eisengiesserei, dem vorigen ähnlich, nur weniger gröbere Körner.

Was das Verhalten der Sande beim Anmachen mit Wasser und die durchs Trocknen erlangte Festigkeit betrifft, so sind Nr. 1—7 als magere, Nr. 8—15 als fette Sande zu bezeichnen und zwar giebt obige Reihenfolge die Rangordnung der Sorten hinsichtlich ihrer Plasticität und Bindekraft an. Nr. 1, 2 und 3 können wegen zu geringen Zusammenhangs für sich allein als Formsande nicht benutzt werden.

		Geha	Gehalt an		Mechanischer Gehalt.			
	Z.	SiO <sub>3</sub>	AlO <sub>3</sub>	Grobes.	Mittel- feincs.	Feines.	Mittelf. u. Feines zu- sammen.	
		Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	
2	1	· <del>-</del>		100	. –	_		
<b>E</b>	2	•		58		42	42	
Magerer	3			93	4,2	2,8	7	
8	4	86,68	9,23	92,6		7,4	7,4	
တ္တ	5			82	2	16	18	
Sand	6	87,6	7,7	91	1,5	7,5	! 9	
'	7	90,25	4,1	85	2,5	12,5	15	

		Gehalt an		Mechanischer Gehalt.				
	Nr.	SiO <sub>3</sub>	AlO <sub>3</sub>	Grobes.	Mittel- feines.	Feines.	Mittelf. u. Feines zu-	
		Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	
	8	92,21	4	46,6	38	15,4	53,4	
¥	9	87,46	3,7	34,6	34,6	30,8	65,4	
	10	<u> </u>	1	42	49	9	58	
Fetter	11	_		24,5	32,4	43,1	75,5	
4	12	55,85	15,74	55	27	18	45	
Sa	13	82	, 7	82	0,8	17,2	18	
Sand.	14		1	<sup> </sup> . 79	16	5	21	
•	15			59,4	26,8	13,8	40,6	

Die chemische und mechanische Analyse der Formsande hat nach Sauerwein vorstehende Resultate ergeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Fettigkeit eines Formsandes nicht immer mit dem Thonerdegehalt im Verhältniss steht (Nr. 4 ist magerer als Nr 6 und 7, und enthält mehr Thonerde als Nr. 8, 9 und 13), einen wesentlichen Einfluss auf Bindekraft und Bildsamkeit des Sandes aber das Verhältniss der in ihm enthaltenen feinen Theile ausübt (die magern Sande enthalten 7—18, die fetten 18—75,5 Proc. Feines).

J. Gjers 1) stellt Formen aus Schlackensand für Roheisengänge auf folgende Weise dar: Hohofen-, Frisch- und Puddelschlacken lässt man in Wasser fliessen und zerkleint sie zwischen Walzen. Bei Verwendung des Pulvers zu Formen hat man den Vortheil, dass die dem Roheisen anhastenden Schlackentheile weder beim Umschmelzen, noch beim Puddeln so störend wirken, als gewöhnlicher Sand.

Knop<sup>2</sup>) macht Mittheilung über das Umschmelzen des Roheisens in Cupolöfen. Beim Ingangsetzen eines Cupolofens wird gewöhnlich unter gleichzeitigem Anwärmen der ganze Ofen voll Kokes geschüttet, nachdem dies geschehen, Wind zugelassen und erst, wenn die Flamme oben zum Ofen hinaus schlägt, die Eisengicht nachgeschüttet. Der erste Abstich wird bei diesem Verfahren schaumig und bleibt deshalb nur zu grobem Guss, wie Roststäben u. s. w., verwendbar. In Moskau, wo der Centner Kokes 1½ Thaler kostet, so

<sup>1)</sup> J. Gjers, London Journal of arts 1862 p. 284; Dingl. Journ. CLXVIII p. 468; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 304; Polyt. Centralbl. 1863 p. 619.

<sup>2)</sup> Knop, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1863 p. 77; Polyt. Centralbl. 1863 p. 695.

dass Erspernissrücksichten nahe liegen, wird folgendes abgeänderte Verfahren angewendet: Der Ofen wird nur zur Hälfte, etwa bis 1 Fuss über die Windform, mit Kokes angefüllt, angewärmt und schon 1 bis 1 1/4 Stunde vor dem Einlassen des Windes die Eisengicht aufgeschüttet; hierauf wird sofort mit dem Aufschütten der Eisengichten fortgefahren wie gewöhnlich. Die Vortheile dieses Verfahrens sind folgende: Zunächst wird bei jeder Inbetriebsetzung, also da, wo täglich gegossen wird, auch täglich, das halbe Ofenvolumen an Kokes erspart. Der erste Abstich wird ferner nicht schaumig und ist deshalb auch zu feineren Güssen brauchbar, und endlich ist auch der Abbrand der ersten Eisengicht geringer, weil hier das Eisen nicht so tief durch die Kokesglut zu fallen hat, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren. Der Verf. bat sich seit Monaten von der Zweckmässigkeit dieses durch einen Formenmeister aus Moskau in Berlin eingeführten Verfahrens an einem Ofen überzeugt, bei welchem für jede Inbetriebsetzung ca. 5 Centner Kokes gespart werden. Der Ofen fasst 10 Centner Kokes und jeder Abstich liefert 12 Centner Eisen. Der Grund, weshalb dieses Verfahren nicht. allgemein üblich ist, scheint wohl der zu sein, dass man fürchtet, mit einer so geringen Kokesmenge das Eisen nicht zum Fluss zu bringen.

### B. Stabeisenerzeugung.

E. Stöhr 1) berichtet über die Schmiedeeisenerzeugung Seit undenklichen Zeiten erzeugen die Eingebornen in Bengalen. Stahl und Schmiedeeisen in kleinen Rennöfen direct aus den reichen Im Ganzen ist hierbei in ganz Indien eine und dieselbe Methode üblich, nur unwesentlich in den verschiedenen Gegenden modi-Die Geschicklichkeit des indischen Schmiedes, der mit seinen einfachen Werkzeugen die zierlichsten Arbeiten macht, ist erstaunlich. Unter dem ersten besten Baume lässt er sich nieder, das Feuer wird auf dem Boden angezündet, eine handhohe Lehmwand dient als Esse, der Ambos ist meist nur ein grosser Stein; dort hockt nun der Schmied, vierhändig möchte man sagen, da er die Füsse eben so gut wie die Hände gebraucht, um die Zangen etc. festzuhalten. thümlich ist der Blasebalg: 8 Zoll hohe, 18 Zoll im Durchmesser haltende Holzblöcke sind schüsselförmig ausgehöhlt und darüber ist eine Ziegenhaut gespannt, die in der Mitte ein kleines Loch hat. Dadurch wird ein kleines Querholz gesteckt, an dem eine Schnur hängt, deren anderes Ende an einen federnden, in den Boden gegrabenen Bambusstock befestigt ist. Zwei solcher bespannten Pfannen stehen

<sup>1)</sup> E. Stöhr, Berg- u. hüttenm. Zeitung 1863 p. 17.

nebeneinander und bilden zusammen das Gebläse; ein Bambusrohrführt von jeder Pfanne zur Esse. Soll der Blasebalg gebraucht werden, so tritt der Balgtreter auf beide Pfannen, die hintere niederdrückend und die Löcher mit seinen nackten Füssen verschliessend; abwechselnd hebt er nun ein Bein ums andere in die Höhe, wodurch jeweils die mit der federnden Stange verbundene Haut angespannt wird; beim Niedertreten verschliesst er mit der Ferse die Oeffnung, drückt die Haut nieder und presst die Luft durch das Bambusrohr zur Esse. Es wirkt so der Mann zugleich als Ventil und als bewegende Kraft, und da zwei solcher Schüsseln vorhanden sind, so erhält man einen ziemlich ununterbrochenen Windstrom.

Ganz dieselbe Vorrichtung dient in Singhbhum als Gebläse bei dem Rennöschen, kleine Schachtöschen von Lehm und mit Bambusreisen gebunden, ungefähr 31/2 Fuss hoch und von 8-9zölliger Wand-Die kreisrunde Gicht hat 6 Zoll Durchmesser und erweitert sich nach unten der Ofenraum, der in der Formhöhe seine grössten Dimensionen hat, zu einer Ellipse von 16 und 10 Zoll Durchmesser. Der unterste Theil des Ofenraumes ist ein schüsselförmiges Gestelle. von Lehm geschlagen, mit einer Tiefe von 5-6 Zoll von der Form-Beim Bauen des Oefchens lässt man eine eirea 10 Zoll im Geviert haltende Brustöffnung offen, die erst nach dem Anwärmen mit Lehm geschlossen wird, wobei man 1/2 Fuss vom Boden zwei kleine Seitenöffnungen frei lässt, bestimmt als Abzugskanäle für die abfliessende Schlacke zu dienen. Der Wind wird in der Richtung des grössten Ofendurchmessers von der Brustseite her durch eine Art Form eingeführt, indem man nämlich ungefähr 6 Zoll vom Boden abstehend eine thönerne Röhre in die geschlossene Brustöffnung einlegt. Diese einzöllige Röhre ist so lang, dass sie bis über die Mitte des Ofenraums reicht und wird für jede Sohmelzperiode eine neue eingelegt.

Der Gang der Arbeit ist folgender: Anfänglich wird das Oefchen nur mit Holzkohlen gefüllt und abgewärmt, erst wenn Alles gehörig trocken ist, wird die Brust geschlossen, die Röhre eingelegt und nachdem man die Erze, gröblich zerkleintes Magneteisenerz, aufgegeben hat, wird das Gebläse angelassen. Die Erze werden ohne jeden Zuschlag verschmolzen und man giebt sie handvollweise auf, im Verhältniss zu den nussgrossen Kohlen wie 1:10. Durch beide Seitenöffnungen, welche der Eisenmacher sorgfältig offen erhält, fliesst nach einiger Zeit eine schwere, schwarze, sammtartige, sehr eisenreiche, leichtflüssige Schlacke ab, die in seltenen Fällen ein steinartiges gelbliches Ansehen hat. Nach 6—8 Stunden ist die Campagne beendet und hat man dann 3/4 Kubikfuss Erze = 110—112 Pfund englisch,

aufgegeben; man giebt dann noch einige Kohlengichten, hängt das Gebläse ab, bricht die Brust auf und nimmt den Eisenklumpen heraus. der zur Entfernung der anhaftenden Schlacke tüchtig durchgehämmert und zur weitern Bearbeitung mit einem Beile in zwei Theile getheilt wird. Diese Luppe besteht schon grossentheils aus gutem Schmiedeeisen, das jedoch noch ziemlich mit Schlacken verunreinigt ist, und wog bei einem Probeschmelzen dieselbe 371/2 Pfund und war der Holzkohlenverbrauch 71/2 Kubikfuss. Es werden nun die Stücke der Luppe wiederholt, mindestens noch zweimal, bei gewöhnlichem Schmiedefeuer tüchtig durchgearbeitet und dadurch alle Schlacke entfernt; die dabei abgesonderte Schlacke ist emailartig und weniger eisenreich, und wird deren Absonderung durch Bestreuen mit Erde befördert. Hierbei verbraucht man noch weitere 11/9 Kubikfuss Kohlen und erhält zuletzt 20 - 22 Pfund ganz vortreffliches Eisen, das zu 2 - 3 Rupien (5-71/2 Franken) pro Mound à 82 Pfund englisch verkauft wird, wobei der Preis sich nach der vom öftern Durchgärben abhängenden Güte des Eisens richtet. Da der Verf. selbst probeweise einen Eisenmacher beschäftigte, so sind obige Daten die Resultate wiederholter Versuche. Zur Bedienung eines Oefchens sind 2 Arbeiter nöthig, der Eisenmacher und der Balgtreter; in Singhbhum leben ganze Dörfer vom Eisenmachen, und findet man oft in der Nähe lange Reihen von Oefchen auf einmal im Gange, wo dann meistens die Weiber das Balgtreten besorgen. Bei den geringen Bedürfnissen sind die Löhne sehr niedrig und hat der Verfasser dem Eisenmacher 4 Rupien == 10 Franken, dem Balgtreter 3 Rupien = 71/2 Franken monatlich gezahlt, Alles inbegriffen. Dabei mussten die Leute noch ihre Kohlen selbst brennen, die man ausserdem noch pro Korb von 21/2 Kubikfuss zu 38-40 Centimes kaufen konnte.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich die Unvollkommenheit des ganzen Processes. Die aufgegebenen Erze sind Magneteisenerze von über 70 Proc. Eisengehalt; die Erze sind sehr rein und fast gar nicht mit Erden verunreinigt; setzen wir aber selbst 5 Proc. Verunreinigung voraus, so würden die aufgegebenen 111 Pfund Erze mindestens 78 Pfund Eisen enthalten, während kaum 22 Pfund Eisen ausgebracht werden, so dass 69—70 Proc. des ganzen Eisengehalts in Schlacken und Abbrand verloren gehen. Weitaus der grösste Verlust findet bei dem ersten Schmelzprocesse statt, indem 35 Pfund Eisen oder circa 48 Proc. des ganzen Eisengehalts in die Schlacke gehen, ein Resultat, das eigentlich ganz natürlich ist, indem die reinen Erze ohne alle Zuschläge verschmolzen werden, also ein grosser Theil des Eisens als Eisenoxyd zur Schlackenbildung an der Stelle der fehlenden Kieselsäure verwendet werden muss. Wislicen us unterwarf die vom Verf. aus Indien gebrachten Mineralien auch die

Eisenerze und die gefallenen Schlacken einer Analyse. Die Ergebnisse der Schlackenanalyse sind die folgenden:

	I.	. II.
SiO <sub>3</sub>	18,19	18,91
FeO	55,94	66,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,45	5,85
$Al_2O_3$	2,98	? ·
CaO	1,97	3,48
MgO	2,68	2,45
ЖŎ	2,07	?
NaO	0,64	?
	99,92	96,74

Betrachtet man das Eisenoxyd und die Thonerde als die Kieselsäure ergänzend und setzt 3  $Al_2O_3 = 2 SiO_3$ , so ergiebt sich für I. als Sauerstoffquotient  $\frac{15,02}{15,07}$  und war danach diese Schlacke ein Singulosilikat von der Formel 3 FeO (SiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); für II. erhält man mit den gehörigen Ergänzungen  $\frac{16,3}{11,9}$  oder nahezu  $^4/_3$ , also ein Subsingulosilikat von der Formel 4 FeO (SiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Es muss daher die aus dem Ofen laufende Schlacke als ein Gemenge von normalen Rohund Garschlacken der gewöhnlichen Frischfeuer angesehen werden, in welchem der grösste Theil der Kieselerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Dass dieser Process durch geeignete Zuschläge sich schon ungemein verbessern liesse, liegt auf der Hand.

Die Analyse des am meisten verwendeten Eisenerzes ergab:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86,90
FeO	11,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22
CaO	0,38
MgO	0,17
SiO <sub>3</sub>	0,18
	99.82

wonach der Sauerstoffquotient des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd sich berechnet zu 1:9,8, so dass bei dem vorherrschenden Eisenoxydgehalt das Erz als ein Gemenge von Eisenglanz und Magneteisenerz angesehen werden muss; andere Analysen haben dies bestätigt, und ist nach ihnen das Verhältniss sehr variabel und das Erz ein Gemenge in den wandelbarsten Verhältnissen von Eisenglanz und Magneteisenerz. Eine Varietät, ein stängliches Erz, auf das Verf. weiter unten zurückkommen wird, zeigte sich zusammengesetzt aus:

FeO	29,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
MgO	0,49
SiO <sub>3</sub>	0,28
	99,55

wonach sich der Sauerstoffquotient vom Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu 1:3,08 berechnet, das Erz also reines Magneteisen von der Formel FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.

Aus den mitgetheilten Analysen ergiebt sich ein so unbedeutender Kieselgehalt der Erze, dass derselbe zur Schlackenbildung bei Weitem nicht ausreicht, selbst wenn man annehmen wollte, dass die Erze mit 5 Proc. Erden verunreinigt zum Verschmelzen kämen. Es lag die Ansicht nahe, die Kieselsäure der Schlacken möchte von den gebrauchten Kohlen herrühren. Die Eisenmacher benutzen ausschliesslich die Kohle eines einzigen Baumes, des Salbaumes (Schorea robusta), der nächst dem Trabbaume in Indien das beste Nutzholz liefert, und behaupten sie, dass alle anderen, noch so festen Holzarten, keine für die Eisenerzeugung so günstige Kohle gäben, wie dieser Salbaum. -Das Holz der Schorea robusta ist ein sehr festes, hartes Holz und ergiebt eine schwere, dichte, compacte Kohle, von fast koksartigem Ansehen, grauschwarz von Farbe, im Querbruche fast metallglänzend; im Längsbruche sieht man eine Menge federförmiger, graphitartiger Längsfasern mit seidenartigem Metallglanze in der matten Kohlenmasse liegen, durch welche auf dem Querbruche der koksartige Metallglanz veranlasst wird. Spec. Gewicht 0,561 und, wenn durch Sieden unter Wasser luftleer gemacht, 1,50. 1 Gramm Kohlensubstanz reducirte 23,4 Gr. Blei; in einer Glasröhre geglüht verlor die Kohle an Wasser und Gasen 11,58 Proc., wonach sich die wirkliche Heizkraft dahin berechnet, dass 1 Gr. Kohle 26,46 Gr. Blei reducirt. Dr. Lentner, Rektor der Gewerbeschule in Sindon, hat die beim Verbrennen zurückbleibende Asche analysirt und gaben, bei 1000 getrocknet, die Kohlen 1,780 Proc. Asche mit SiO<sub>2</sub> = 0,473

CaO = 0.7591,282 Gehalt.

Die Differenz von 0,554 wurde nicht mehr quantitativ bestimmt und bestand aus kohlensaurem Kali mit Spuren von kohlensaurem Natron und Chlor und Schwefelsäure. Die zur Schlackenbildung nöthige Kieselsäure kann also nicht von der Kohle herrühren, da diese noch nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Proc. enthält, und muss sie nothwendig dem Lehme, aus dem das Oefchen construirt ist entstammen.

L. Thompson 1) stellte Versuche an über die Veränderung des Molekularzustandes von weichem Eisen 2). bekannt, dass das weiche, geschmeidige Eisen, wenn man dasselbe längere Zeit hindurch Stössen, Schlägen, Erschütterungen aussetzt, krystallinisch und brüchig wird und seine frühere Zühigkeit und Widerstandsfähigkeit einbüsst; dies war öfters die Veranlassung zu Unglücksfällen (Bruch von Axen, Zerreissung von Dampfkesseln u. s. w.). Ein Barren besten schwedischen Eisens von 6,35 Millim. Dicke, der bei einer Belastung von 163,4 Kilogr. gebogen, bei 136 Kilogr. aber nicht verändert wurde, zerbrach bei einer Belastung von 152,4 Kilogr. (bei einem zweiten Versuche von 124,7 Kilogr.), als er 6 Wochen lang bei horizontaler Lage 32 Hammerschläge per Minute erhalten hatte; wurden die Hammerschläge in der Richtung der Längsaxe ertheilt, so genügte ein Gewicht von 113,4, beziehentlich 121,1 Kilogr. zum Zerbrechen. Die grössere Abnahme der Festigkeit bei den letzteren Versuchen schreibt der Verf. einer Einwirkung des Erdmagnetismus zu, da ein ähnliches Verhältniss bei den bis zum Kochpunkt des Quecksilbers erhitzten Eisenstäben nicht zu bemerken war; hier genügte nach dreiwöchentlicher Bearbeitung eine Belastung von 93,9, bez. 96,1 Kilogr.; je nachdem der Eisenstab senkrecht gegen die Längsaxe oder in der Richtung derselben geschlagen worden war. Der Verf. hat ferner versucht, durch Zusatz eines andern Metalls das Bestreben der Eisenatome zur Umlagerung zu vermindern, und er hat durch Beimischung von 1 Proc. chemisch reinen (nicht käuflichen) Nickels gute Erfolge erzielt. Der Zusatz dieses Metalls erfolgte vor dem Puddelprocess, und es schien dem Verf., als wenn dadurch zugleich die Verbrennung des Kohlenstoffs erleichtert wurde. Der Verf. erwähnt noch, dass wahrscheinlich auch das Vanadin eine gleiche Wirkung auf das Eisen wie das Nickel besitzen möchte.

Nach Kirkaldy<sup>3</sup>) rührt der so lange schon bekannte Unterschied zwischen fadigem und körnigem Bruch bei Stabeisen häufig mehr von der Art, wie der Bruch erfolgt, als von der Qualität des Eisens her. Bei langsam steigender Belastung erscheint die Zerreissungsfläche mehr oder weniger fadig, bei plötzlicher Kraftwirkung körnig. Die häufig körnige Bruchfläche an gebrochenen Eisenbahnaxen rührt vielleicht nur von der Plötzlichkeit des Bruches

<sup>1)</sup> L. Thompson, Technologiste, 1863 Juin p. 450; Dingl. Journ. CLXIX p. 475; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1172; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 380.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 36; 1862 p. 44.

<sup>3)</sup> Kirkaldy, Breslauer Gewerbebl. 1862 Nr. 23; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 140.

her, während man sie sonst der Molekular-Aenderung durch öfters wiederholte Erschütterungen zuschreibt.

H. Caron 1) stellte Versuche an über die Beseitigung des Phosphors und Schwefels in dem Eisen?). Die Eisensorten, welche Schwefel oder Phosphor enthalten, geben roth-, beziehentlich kaltbrüchiges Schmiedeeisen; vereinigt man aber zwei solche Sorten, so erhält man ein Metall, welches diese Fehler in viel geringerem Grade zeigt. Man hat daraus den Schluss gezogen, dass Schwefel und Phosphor sich gegenseitig vernichten, austreiben, indem sie eine feste oder gasförmige Verbindung bilden, welche entweder mit der Schlacke oder mit den Ofengasen entfernt werde. Der Verf. hat durch analytische Versuche diese Ansichten geprüft; er hat ein schwefelhaltiges und ein phosphorhaltiges Eisen von 1,04 Proc. Schwefel und beziehentlich 0.85 Proc. Phosphor zu gleichen Theilen zusammen Das erhaltene Gussstück ergab bei der Analyse 0,51 geschmolzen. Proc. Schwefel und 0,42 Proc. Phosphor; es war demnach bei dem Schmelzen weder Schwefel noch Phosphor entfernt worden. Nachdem ein Theil des Gussstücks unter Zusatz von Eisenoxyd gefrischt worden war, enthielt es noch 0.49 Proc. Schwefel und 0.40 Proc. Phosphor; dieser Process war demnach ziemlich wirkungslos geblieben. Dagegen zeigte sich nach einem Umschmelzen mit 6 Proc. metallischem Mangan der Schwefelgehalt bis auf 0,15 Proc. vermindert, während der Phosphorgehalt immer noch 0,39 Proc. betrug. Bei dem Zusammenschmelzen von schwefel- und phosphorhaltigem Eisen wird demnach weder der Schwefel noch der Phosphor entfernt, sondern es werden sich nur diese beiden schädlichen Bestandtheile in einer grösseren Masse Eisen vertheilen und deshalb werden die Fehler der beiden ursprünglichen Eisensorten, die Roth- und die Kaltbrüchigkeit, in der neuen Eisensorte zwar immer noch vorhanden sein, sich aber in einem geringeren Grade zeigen müssen, so dass das gemengte Eisen einer grösseren Anwendung in der Industrie fähig ist, als die ursprünglichen Sorten.

Cockrane<sup>3</sup>) setzt, um die Qualität des Eisens zu verbessern, zum geschmolzenen Eisen beim Puddeln Kali- oder Natron-Aluminat.

Alfr. Schilling 4) (zu Zorge) liefert Beiträge zur Kenntniss des Puddelprocesses (mit Beziehung auf den Hohofen-

<sup>1)</sup> H. Caron, Compt. rend. LVI p. 1017; Dingl. Journ. CLXIX p. 38; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1173.

<sup>2)</sup> Vergl. die Versuche von Janoyer, Jahresbericht 1855 p. 8 und von Jullien, Jahresbericht 1859 p. 17.

<sup>3)</sup> Cockrane, Min. and smelt, magaz. III p. 176.

<sup>4)</sup> Alfr. Schilling, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 313-318.

und Puddelbetrieb der Zorger Hütte am südwestlichen Harzabhange). Das zum Betriebe verwandte Eisen ist Holzkohlenroheisen, grau, von schädlichen Bestandtheilen ziemlich frei und aus Rotheisensteinen mit einem Zuschlage von Brauneisensteinen erblasen. Die jährliche Roheisenproduktion beträgt durchschnittlich 15,747 Ctr., welches mit einem Aufwande von 18,136 Ctr. Kohlen erblasen ist, mithin kommen auf 100 Pfd. Kohle 87 Pfd. Eisen. Beim Verpuddeln wird das graue Roheisen mit weissem garen versetzt.

- I. Das Verhalten der Charge im Puddelofen. 1) Das Einschmelzen. - Bevor der Ofen von Neuem chargirt wird, rangirt man zuvörderst den Herd desselben, indem man die Schlacke vorsichtig mit Wasser abkühlt, das Legeeisen und den oberen Theil des festen Schlackenherdes mit den kälteren Schlackenpartien in Berührung bringt und nach Maassgabe des zu erzielenden Produkts die Schlacke im Ofen Hat sich während der vorhergehenden Charge Eisen entweder auf den Herd oder an das Legeeisen gesetzt, so muss dasselbe zeitig entfernt werden, da dergleichen Ansätze einestheils sich zu sehr vergrössern, anderntheils durch Abkühlung des Satzes nachtheilig auf den Gang des Ofens influiren. Bei stahl - und feinkörnigen Eisensätzen muss mehr Schlacke in den Herd gesetzt werden, um das Bearbeiten des Satzes, namentlich während des Garmachens und Umsetzens. noch unter der Schlackendecke vornehmen zu können. Bei zu garer und zäher Schlacke wird namentlich beim Stahl rohere Löschtrog-, bei zu roher garere Zängeschlacke in den Ofen gebracht, welche letztere beim sehnigen Eisen mit Hammerschlag oder Eisenoxyd versetzt wird. Alsdann wird der Ofen besetzt und die Temperatur durch Zulassen von Unter- und Oberwind gesteigert. Die Eisenstücke müssen im Herde von möglichst vielen Seiten den Gasen ausgesetzt sein und nach einiger Zeit gewandt werden, um ein rascheres Einschmelzen zu erzie-Bei stahl- und feinkörnigen Eisensätzen ist es, wie später bewiesen werden soll, durchaus erforderlich, fein und möglichst gleichmässig einzuschmelzen, bei sehnigem Eisen hingegen kann man durch Zerschlagen der weisswarmen Eisenklumpen das Einschmelzen beschleunigen; verbranntes Eisen ist, da es nicht einschmilzt, nicht zum Puddeln zu verwenden. Die Dauer des Einschmelzens hängt vom Eisen, vom Gange des Ofens und von der Güte des Holzes ab; 32 bis 45 Minuten sind jedoch meistens zum vollständigen Einschmelzen ausreichend.
- 2) Die Rührperiode. Nach dem vollständigen Einschmelzen beginnt man das Rühren, welches den Zweck hat, das Eisen in stete Berührung mit der Schlacke zu bringen, um die Reaktion zwischen Eisen und Schlacke, welche bei der nach dem spec. Gewicht stattgefundenen Absonderung nur unvollkommen und einseitig eintreten würde, zu beschleunigen. Da bei einer hohen Temperatur die Affinität des

Kohlenstoffs zum Sauerstoff des in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyds geringer ist, als die der übrigen im Eisen enthaltenen Bestandtheile, so ist es erforderlich, auch während der Rührperiode vorzüglich beim Stahlpuddeln die hohe Temperatur beizubehalten, während man beim sehnigen Stabeisen durch theilweise Abstellung des Ober- und Unterwindes die Hitze mässigt, um die Schlacke teigartig zu machen und so den Unterschied des specifischen Gewichts zu modificiren. Auf diese Weise bringt man den Satz mit weniger Haken hoch, während des Aufsteigens ist aber die Temperatur wieder auf ein Maximum zu bringen, um das Kalttreiben des Satzes zu vermeiden. Die Zeit, so wie die Anzahl der Haken, welche bei dem einen oder andern Produkte zu rühren sind, hängen sowohl von den Schlacken, vom Eisen und von der Behandlung des Satzes ab; bei Stahl und feinkörnigem Eisen pflegt man meistens 2-5 Haken mehr, als beim sehnigen Eisen zu rübren, und deshalb kann die Rührperiode eine halbe Stunde (6 Haken), zuweilen aber auch 1 Stunde und darüber (12 und mehr Haken) in Anspruch nehmen. Häufig tritt noch der Umstand ein, dass oft 12 bis 16 Haken gerührt werden müssen, ehe der Satz anfängt zu steigen, weshalb durch Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. HO, MnO2, Fe2O3 Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> etc. die Rührperiode abgekürzt werden muss. Bei Stahlsätzen ist ein Wasserzusatz stets zu vermeiden, weil damit eine starke Ofenabkühlung verbunden ist, welche bei den nachfolgenden Stadien schäd-Im Anfange der Rührperiode ist die Reaktion zwilich wirken kann. schen Schlacke und Eisen nur gering, nimmt aber schon nach mehreren Haken zu und tritt erst dann vollständig auf, wenn das Eisen seinen flüssigen Aggregatzustand verändert, d. h. eine Kohlungsstufe erreicht hat, welche bei der herrschenden Temperatur nicht flüssig zu bleiben vermag. Die porosen Eisenkryställchen mischen sich bei ihrer geringern Dichtigkeit mit der Schlacke, bieten ihr mehr Reaktionsfläche dar und werden so immer mehr und mehr entkohlt, da sich die übrigen Bestandtheile schon grösstentheils verkohlt haben. Die eintretende Volumveränderung des Eisens veranlasst das bedeutende Steigen des Satzes, welcher in seinem Maximalstande mit der Schaffplatte im gleichen Niveau liegen muss. Bei einem Stahlsatze müssen die beim Steigen desselben die Schlacke durchbrechenden Eisentheilchen ganz feinkörnig sein, oder wie der Puddler sagt, der Satz muss fein kommen. Ist dieses nicht der Fall, so kann man durch eine verstärkte Hitze (Zulassen von Ober- und Unterwind und Zustellen des Arbeitsloches) denselben noch feinkörniger machen; sehr phosphorhaltiges Roheisen kommt nie so fein hoch, wie das phosphorfreie, und giebt, abgesehen von der übrigen Beschaffenheit, keinen feinkörnigen Stahl.

8) Das Garmachen. — Sobald der Satz seinen Maximalstand erreicht hat, beginnt das Garmachen, welches die Manipulationen um-

fasst, die erforderlich sind, um das Eisen soweit zu entkohlen, dass sich grössere schweissbare Ballen daraus bilden lassen. Das Garen darf bei Stahl, sowie auch beim feinkörnigen Eisen nicht beschleunigt werden, weshalb man den Oberwind etwas mässigt, um die auf der Schlacke schwimmenden Eisentheilchen vor Entkohlung durch die Luft zu schützen, bei sehnigem Eisen aber kann eine höhere Temperatur beibehalten werden. Der Satz ist beim Garmachen tüchtig mit Spitzeisen zu schlagen, um das zu frühzeitige Zusammengehen grösserer Eisenbrocken zu verhüten und späterhin ein gleichmässiges Produkt zu erhalten; lässt sich nach einiger Zeit dem Zusammengehen der Eisenmassen nicht mehr entgegenarbeiten, so schreitet man zum Umsetzen. Die Zeit, die das Garmachen in Anspruch nimmt, ist nicht sehr verschieden, variirt zwischen 18 und 23 Minuten und übersteigt selten eine halbe Stunde.

4) Das Umsetzen und Luppenmachen. — Das Umsetzen hat eine weitere Entkohlung des noch zu rohen Produkts und eine Separation der Schlacke von den Ofenmassen zum Zweck. Bei Stahlsätzen wird je nach Beschaffenheit des Stahls gar nicht oder einmal unter Abstellung des Oberwindes umgesetzt, indem beim Aufbrechen der Masse die roheren kälteren Partien auf die Oberfläche gelegt werden. Beim körnigen Eisen setzt man ein bis zweimal, bei sehnigem Eisen oft dreimal um und stellt, sobald die Eisenmassen nach der Feuerbrücke umgesetzt werden, den Oberwind ganz ab. Bei einem Stahlsatze kann man, je nachdem derselbe mehr oder weniger roh ist, entweder alle Luppen oder nur eine Hälfte derselben vor dem Zängen fertig machen. oder man bringt jede fertige Luppe sofort unter den Hammer und präparirt während dessen einen neuen Eisenbrocken.

Beim Luppenmachen müssen die gareren Eisentheilchen, die sich durch ihre intensiv weisse Farbe auszeichnen, die Mitte, und die roheren die Oberfläche der Luppen bilden, auch muss der Oberwind abgestellt bleiben, um die Luppen vor Eisenabbrand zu schützen. Ein Nachgaren der fertigen Luppen durch den atmosphärischen Sauerstoff hat theils ein ungleichartiges Produkt, theils grossen Eisenverlust zur Folge.

Die Zeit, welche das Umsetzen und Luppenmachen in Anspruch nehmen, variirt je nach dem Produkte zwischen 4 bis 10 und 2 bis 15 Minuten. Die auf diese Weise zubereiteten Eisenluppen werden zur Trennung der Schlacke vom Eisen und zur Bildung eines dichten Zusammenhangs bei den einzelnen Eisentheilchen gezängt; während des Zängens, welches nicht mehr als 10 bis 15 Minuten in Anspruch nimmt, müssen die im Öfen zurückgebliebenen Luppen stets auf der Fuchsbrückenseite des Herdes liegen. Jede Luppe muss vor dem Zängen an der wärmsten Stelle des Herdes im Schlackenbade gewandt

worden, um die Eisenmassen schweisswarm zu erhalten. Die im Herde zurückgebliebenen kleinen Eisenstückchen müssen vor dem Herausgeben der Luppe mit derselben vereinigt werden.

II. Reaktionen beim Puddelprocess. Um die Wirkungen der angewandten Puddelschlacken auf das eingesetzte Eisen in den verschiedenen Perioden näher kennen zu lernen, und beim praktischen Betriebe selbst ein festes Anhalten zu gewinnen, hat der Verf. von verschiedenen Stahl- und Stabeisensätzen Proben in den verschiedenen Stadien genommen und von einem Stahlsatze, der sehr normal bearbeitet war und schliesslich einen vortrefflichen Rohstahl lieferte, die nöthigen Analysen ausgeführt, deren Resultate er in der umstehenden Tabelle kurz zusammenstellt.

Bei diesem Stahlsatze nahm das Einschmelzen 471/A Minuten vom Einsetzen an gerechnet in Anspruch (erste Probe). Nach Verlauf von 181/2 Minuten fing der Satz an zu steigen (zweite Probe); nach 141/2 Minuten folgte die dritte Probe während des Steigens und nach 171/2 Minuten die vierte Probe, als der Satz hoch war. 143/4 Minuten darauf wurde die fünfte Probe während des Garmachens genommen und nach Verlauf von 9 Minuten die sechste Probe, welche schon schmied- und schweissbar genug war, um das Luppendrücken vornehmen zu können. Die siebente Probe endlich wurde am Ende des Luppenmachens genommen, so dass während der kurzen Zeit, die die Luppen bei völlig neutraler Flamme im Ofen noch zuzubringen haben, die Reaktion der Schlacke auf die Ballen nur äusserst gering sein konnte. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht und enthielt auch geringe Mengen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu 0,21 Proc., da beide aus der Eisenlosung durch  $2NaO + S_2O_2 + 5$  aq. gefällt waren.

Das Sauerstoffverhältniss dieser Schlacken ist

```
in Probe I. Säure: Basis = 11,916: 18,236

" " II. " " = 11,710: 18,045

" " III. " " = 11,547: 18,131

" " IV. " " = 11,641: 18,103

" V. " " = 11,641: 18,238

" " VI. " " = 11,667: 18,284
```

mithin durchschnittlich = 11,687:18,212, wenn das  $Fe_2O_3$  an  $SiO_2$  gebunden und nicht als Vertreter der  $SiO_2$  angesehen wird.

Ad 1. Bei der Betrachtung der vorstehenden Analysen stellt sich bei der I. Probe eine bedeutende Abnahme des Si um 0,9, des P um 0,23 Proc., also um die Hälfte, und des Mn um 1,19 Proc. heraus, während der Graphit ganz verschwunden und der Kohlenstoff ebenfalls um 0,43 Proc. abgenommen hat, welches letztere allerdings mit

Digitized by Google

					- '	-  -				-
	Gittelder Roheisen.	Zorger Roheisen	Mittel.	I. Probe.		II. Probe. III. Probe. IV. Probe. V. Probe. VI. Probe. VII.Probe	IV. Probe.	V. Probe.	VI. Probe	VII.Probe.
Graphit	0,08	2,13	1,11	i !	1			1	-  -  -	       
aufgel. C.	2,60	1,03	1,81	2,49	2,36	2,26	1,77	1,33	1,08	0,94
<b>S</b>	0.087	0,109	0,098	0,0298	0,027	0,0116	Spur	Spur	Spur	Spur
7	0,48	0,46	0,47	0,24	0,17	0,11	0,08	0,071	0,075	constant
S:	0,99	1,50	1,24	0,34	0,16	o,1		con	constant	-
Mn	2,01	1,31	1,66	0,47	CO	constant	0,31	constant 0,27	0,27	0,27
			2)	Analysen	Analysen der Schlackenproben	kenyroben.				
		I. Probe.	II. Probe.		II. Probe.	IV. Probe.	V. Probe.	6 8 -	VI. Probe.   V	VII. Probe.
SiO <sub>2</sub>		20,98	20,51		20,12	20,34	20,27	2	20,40	20,52
PO,		5,25	5,35				constan	⇔.		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,12	4,09	_	4,12	5,20	constant		1,95	6,24
FeO		58,98	62,03	_	52,14	61,20	constant		1,34	59,88
$\Lambda l_2 O_3$		2,78	2,82		2,87	constant	2,91		3,05	2,86
MnO		1,64	1,64			<b>.</b>	l. const	an t		
CaO		1,84	2,14		2,04	1,69	2,12		1,72	1,69
MgO		1,62	1,51		1,63	1,52	2,04		1,81	1,79
Alkalien		0,93	0,82			nicht weiter bestimmt und = 0,87 angenommen.	immt und =	= 0,87 ange	nommen.	
Schwefelsäure	ure	Spur	Spur	-			nicht bestimmt	nmt.		
,		101,14	100,80		100,68	100,58	101,55		101,11	100,74

den Analysen von Calvert und Johnson 1), so wie mit denen von Lan2) in Widerspruch steht, welche am Ende dieses Processes eine Kohlenstoffzunahme von beiläufig 0,46 und 1,22 Proc. gefunden Der mittlere Kohlenstoffgehalt war bei dem von Lan untersuchten Eisen 3,98 Proc., nach dem Einschmelzen aber 5,20 Proc., und nimmt man an, dass während dieser Periode sich keine Spur Köhlenstoff oxydirt, so würde einer Kohlenstoffzunahme von 1,22 Proc. ein Abgang von 23,46 Proc. entsprechen, welcher bei der reducirenden Wirkung des Si, Mn und P, bei normaler Schlacke und normalem Ofengange schwer zu erklären sein dürfte. Versuche, sehr graues Eisen im Puddelofen in Berührung mit den Schlacken schmelzen, um dasselbe auf diese Weise zu weissen und zu feinen und das weisse gare Eisen zu ersetzen, ergaben einen durchschnittlichen Verlust von 8 bis 10 Proc.

Die so eben angeführte Kohlenstoffabnahme der I. Probe darf aber nicht als Gegenbeweis der Ansicht, dass während des Einschmelzens eine Zunahme des Kohlenstoffs eintritt, betrachtet werden; denn diese Differenz kann ihren Grund in der Verschiedenheit der Oefen Bei einem Steinkohlenofen wird atmosphärische Luft von gar keiner Pressung mittelst der Esse unter den Rost des Ofens geführt, und hier fast sammtlicher Sauerstoff zur Oxydation der Kohle verbraucht, so dass, wenn das Arbeitsloch geschlossen ist, faktisch nur Spuren von freiem Sauerstoff in den Herd des Ofens gelangen können. Bei einem Holzgaspuddelofen hingegen wird gepresste Luft unter den Rost geleitet und zur vollständigen Verbrennung des Kohlenoxydgases zu Kohlensäure noch ein ebenfalls gepresster Windstrom durch eine in dem Gewölbe liegende Trommel, deren Schlitz 1/3 Zoll weit und 8 Fuss lang ist, in den Ofen geführt, weshalb während des Einschmelzens meistens ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff im Ofen vorhanden ist, welcher, stechend auf das Metall gerichtet, die Entkohlung der weissglühend gewordenen Eisenstücke bewirkt. Es leuchtet auch von selbst ein, dass durch den freien atmosphärischen Sauerstoff, abgesehen von der herrschenden Temperatur, der Kohlenstoff stets eher oxydirt wird, als die übrigen Beimengungen; während durch die Schlacke letztere früher und weit mehr oxydirt werden müssen. Eben so wie der freie Sauerstoff wirkt aber auch bei derselben Temperatur die gebildete Kohlensäure, welche durch den Kohlenstoff des Eisens in Kohlenoxydgas zerlegt wird. Jedenfalls ist aber in den beim Steinkohlenofen in den Herd gelangenden Gasen keine erhebliche Menge von Kohlensäure, mithin auch überhaupt kein freier Sauerstoff vorhanden,

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 10.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 52.

weshalb unter diesen Umständen das Eisen während des Einschmelzens ganz gut seinen früheren Kohlenstoffgehalt beibehalten, resp. vergrössern kann; ob aber letzteres in dem Grade, wie es H. Lan nachgewiesen, unter sonst normalen Verhältnissen stattfinden kann, muss weiteren Erörterungen überlassen bleiben, denn auch beim Einschmelzen oxydirt sich stets ein, wenn auch geringer Theil des Kohlenstoffs durch den Sauerstoff der Schlacke, da die Gelegenheit hierzu für die Eisentheilchen mindestens eben so günstig ist, als beim Rühren. Ein niederschmelzendes Eisenstück bietet den Schlacken stets neue Wirkungsflächen dar, das tropfenweis abschmelzende Eisen muss im feinen Strahle die Schlacke durchdringen, und ausserdem bleibt dieselbe mit der flüssig gewordenen Eisenschicht in steter Berührung. Das Eisen der I. Probe hatte eine ungewöhnliche Zähigkeit und Festigkeit erlangt, und nur mit grosser Mühe liessen sich kleine Stücke lostrennen, während die Feile dasselbe gar nicht angriff.

Nach dem Einschmelzen nimmt der Kohlenstoffgehalt anfangs nur wenig ab., so lange das Eisen seinen flüssigen Zustand beibehalt, während sich P, Mn und Si im Verhältniss weit mehr oxydiren, und hieraus resultirt, dass bei hoher Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs zu dem gebundenen Sauerstoff des in der Schlacke vorhandenen Eisenoxyds geringer ist, als die der übrigen im Eisen enthaltenen Bestandtheile. In Folge hiervon muss das Einschmelzen und die Rührperiode bei Stahl und feinkörnigem Eisen zur besseren Reinigung des Produkts verlängert werden; beim sehnigen Eisen hingegen ist es weit rationeller, den Satz rasch zum Steigen zu bringen und die zurückgebliebenen Beimengungen zugleich mit dem Kohleustoff zu oxydiren, um eine kürzere Chargendauer und einen geringeren Metallverlust zu erzielen.

Das Eisen der II. Probe, welche nach dem fünften Haken bei Anfang der Volumveränderung genommen wurde, hatte eine noch grössere Zähigkeit, als die I. Probe, und ebenfalls einen ganz feinkornigen Bruch, starken Glanz, eine zinnweisse Farbe und zeigte eine grosse Menge grösserer und kleinerer Poren. Die III. Probe, deren Kohlenstoffgehalt nur um 0,1 Proc. von der zweiten differirt, hatte ein ungleich anderes Aussehen, sie war ganz porös, zeigte wenig Zusammenhang und glich in ihrem Aussehen vollständig den anderen Proben, während jene noch ganz dem Roheisen analog war. man annehmen, dass ein Roheisen von 2,26 Proc. C, 0,11 Proc. P und 0,11 Proc. Si nicht mehr existirt, und dass dieses Produkt dem Stahl eben so nahe steht, als dem Roheisen. Die einzelnen Körnchen dieser Probe liessen sich schon unter dem Hammer in zarte Blättichen schmieden, die aber unganz wurden und später zerbröckelten. dieser Probe an ist die Kohlenstoffabnahme weit merklicher, weil die porösen Eisenmassen den Schlacken eine grössere Reaktionsfläche darbieten und den specifischen Gewichtsunterschied bedeutend modificiren. Die Analysen der folgenden Probe bestätigen diese Annahme.

Wie sich die Schlacken während des Einschmelzens in Bezug auf ihren Silicirungsgrad verhalten, kann man allerdings aus den angeführten Schlackenanalysen nicht direkt ersehen, da Verf. absichtlich während des Einschmelzens keine Probe genommen hat, weil eine solche keineswegs mit der gewünschten Genauigkeit erhalten werden kann. Der Augenblick nach dem Luppenzängen würde wohl hierzu der geeignetste Zeitpunkt sein, aber alsdann erhält man den Eisenoxydulgehalt der Schlacke, den sie beim Einsetzen des Eisens wirklich hat, zu hoch, denn beim Herdrangiren wird das zu der Herdabkühlung eingesprengte Wasser von den in der Schlacke zurückgebliebenen Eisenpartikelchen, so wie von dem an SiO, gebundenen Eisenoxydul zum Theil zersetzt, und sowohl hierdurch, als durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft steigt der Eisenoxydgehalt der Schlacke. Eine während des Einschmelzens genommene Schlackenprobe setzt voraus, dass 1) sämmtliche in den Ofen gebrachte Ersatzschlacke schon flüssig geworden und sich mit der übrigen vollständig gemengt hat, und dass 2) das Maximum des später flüssig werdenden festen Schlackenherdes schon zu dieser Zeit eingeschmolzen ist. Wann letzteres stattgefunden hat, lässt sich allerdings schwer bestimmen, class aber das eingeschmolzene Eisen erst das theilweise Abschmelzen des Herdes bewirkt, dürste nicht zu bezweiseln sein. Daher kann eine richtige Schlackenprobe angenommen werden, wenn sämmtliches Eisen und sämmtliche später zur Reaktion kommenden Schlacken vollständig flüssig, und letztere durch das Bearbeiten mit dem Einschmelze- oder Dünnemachehaken gleichartig geworden sind. Mit Hilfe von Analysen direkt nachzuweisen, ob die Schlacke beim Einschmelzen garer oder roher wird, dürfte demnach sehr schwierig sein, während man indirekt viel richtigere Resultate dadurch erreichen kann, dass man das eingesetzte Eisenquantum nach dem Einschmelzen sogleich aus dem Ofen absticht, den Eisenverlust genau ermittelt, durch genaue Analyse den Verlust an C, Si, P, Mn, S etc. bestimmt, und aus der Menge der bei der Oxydation Basen und Säuren gebenden Bestandtheile das fragliche Silikat berechnet und mit den Schlackenanalysen vergleicht. Jedenfalls hängt das Roh- oder Garwerden der Schlacke während des Einschmelzens gänzlich von der Beschaffenheit des Eisens, der im Ofen vorhandenen Schlacke und der Ofenconstruction ab, und dürfte es mithin schr schwierig sein, mit Hilfe von Analysen ein genaues An-Bei Betrachtung der angeführten Schlackenanahalten festzustellen. lysen ergiebt sich, dass die Menge der Kieselsäure ziemlich constant bleibt, während der Eisenoxyd- und Eisenoxydulgehalt in den verschiedenen Perioden eine grössere Veränderung erleiden. Während der I. und II. Probe nimmt der Eisenoxydgehalt ab und bleibt sodann bis zum Aufgehen des Satzes ziemlich constant, indem so viel FeO oxydirt, als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu FeO von den Bestandtheilen des Eisens reducirt wird.

Während der VI. und VII. Probe ist die Kohlenstoffabnahme des Eisens nur gering, daher steigt der Eisenoxydgehalt der Schlacke wieder, obgleich in diesem Stadium der Oberwind abgestellt wurde. Beim Eisenpuddeln wird daher die Schlacke während des Umsetzens und Luppenmachens viel reicher an Eisenoxyd und bleibt für die nächstfolgenden Chargen weit wirksamer, weil sich der Eisenoxydgehalt stets von Neuem regenerirt. Da nun bei einem fortgesetzten Stahlpuddeln die Schlacke durch den geringern Abgang stets ärmer an Eisenoxyd und Basen wird, so wird bei einem grauen Eisen, wie dasselbe hier in Zorge angewandt wird, die Rührperiode bedeutend verlängert, so dass es oft vorgekommen ist, dass der Satz erst beim 16. Haken, also nach Verlauf von 1 Stunde 20 Min., zu steigen beginnt. wurde bei einem fortgesetzten Stahlpuddeln der Schlackenherd mehr und mehr durch die rohere Schlacke aufgelöst, und der dünne Schlackenübte während des ganzen Processes einen schädlichen Einfluss auf das Eisen aus, die Eisenmassen wurden zu stark abgekühlt und klebten stets mehr auf dem Herde, so dass alsdann kein Stahl mehr producirt werden konnte. Daher muss man, um bei einem zu roh gehenden, aber dünn einschmelzenden grauen Eisen einen continuirlichen Stahlpuddelprocess zu führen, die Schlacke durch Zusatz von sauerstoffreichen Substanzen wieder wirksamer machen. · Hierzu hat man sich theils des MnO, des kieselsäurefreien Eisenoxyds und des Hammerschlags bedient, von denen der Braunstein sich vorzüglich zum Stahlpuddeln eignet, weil das bei der Reaktion entstehende MnO die Schlacke sehr dünnflüssig macht, wenn der Zusatz desselben nicht zu kostspielig für den Puddelprocess werden würde.

Diese eben angeführten Zuschläge verhalten sich aber, je nachdem man das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Basis oder als Vertreter der Kieselsäure betrachtet, sehr verschieden in Bezug auf die Basicität der Schlacke. Im ersteren Falle werden durch Zusatz von MnO<sub>2</sub> bei der Zersetzung desselben 2 Atome FeO, welche an SiO<sub>2</sub> gebunden waren, zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydirt und das MnO geht als Basis selbst in die Schlacke, indem es 1 Atom FeO vertritt, während an die Stelle des andern Atoms FeO das gebildete Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt. Reines Eisenoxyd hingegen, am besten beim Beginn der Rührperiode oder vor dem Einsetzen des Roheisens zugeschlagen, wird von der SiO<sub>2</sub> aufgenommen, wodurch sich ein gareres Silikat als im ersteren Falle bildet, da hier kein Atom FeO aus der Schlacke geschieden wird. Hieraus geht nun hervor, dass ein

Zusatz von reinem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beim Puddeln der rationellste ist, weil dadurch die Schlacke am garsten und ein geringerer Eisenabgang, als bei den vorhergehenden Fällen jedenfalls herbeigeführt wird, wie auch angestellte Versuche bestätigt haben. Wird das Eisenoxyd als Vertreter der SiO<sub>2</sub> betrachtet, so stellt sich der Silicirungsgrad der Schlacke anders heraus, indem bei einem Zusatze von MnO<sub>2</sub> 2 Atome FeO, bei einem solchen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 Atom FeO dem Silikate entzogen werden, indem sich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bildet und mit der Schlacke gemengt bleibt, während ein Zuschlag von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> das Silikat der Schlacke ungeändert lässt. Zuschläge von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> machen die Schlacke weniger dünnflüssig, weshalb dieselben beim Stahlpuddeln häufig mit NaCt versetzt werden müssen.

Die Phosphorsäure ist in der Schlacke an die Alkalien und alkalischen Erden gebunden, weniger an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dafür, dass die POs nicht an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so lange Alkalien und alkalische Erden vorhanden sind, gebunden ist, spricht theils der Grund, dass die phosphorsaure Thonerde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei Gegenwart von SiO, in kieselsaure Thonerde und phosphorsaures Natron verwandelt wird, theils der, dass durch direktes Schmelzen der Schlacke mit NaO, CO, der ganze Phosphorsäuregehalt derselben an das Natron gebunden wird, welches nicht in dem Grade stattfinden würde, wenn die PO, mit der Thonerde vereinigt wäre. Eben so wenig ist aber auch die POs mit FegOs verbunden, denn phosphorsaures Eisenoxyd würde theils vom glühenden Eisen reducirt und als Phosphoreisen aufgenommen, theils von kieselsauren Alkalien und alkalischen Erden zersetzt werden, weshalb im ersteren Falle der Phosphorgehalt beim Fortschreiten des Processes zunehmen müsste, während die Analysen eine fortwährende Abnahme des Phosphors im Produkte constatiren.

Auch Drassdo<sup>1</sup>) liefert Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Puddeln auf Stabeisen<sup>2</sup>). Wenngleich es nur möglich ist, eine vollständige Einsicht in die chemischen Vorgänge beim Puddelprocess durch Berücksichtigung einer grossen Anzahl dabei thätiger Factoren — Brennmaterial, entwickelte Gase, Menge der zugeführten Luft, Zusammensetzungs- und Mengenverhältnisse der Eisen- und Schlackenmassen, Verschiedenheit der Reaktionen nach Länge, Breite und Tiefe des Herdes etc. — zu erlangen, deren Ermittelung zum Theil mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so können doch auch annähernde Resultate genügen, den chemischen Verlauf des Puddelprocesses mit einiger Sicherheit festzustellen. Dazu

<sup>1)</sup> Drassdo, Zeitschrift f. das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuss. Staate 1863 XI p. 170; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 437.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 12; 1859 p. 39; 1860 p. 42; 1862 p. 40.

kann besonders die Untersuchung von in nicht zu weit von einander entfernten Zeitpunkten genommenen Proben von Schlacken und Eisen dienen. Man hat früher meist nur die Zusammensetzung des Roheisens in den verschiedenen Stadien verfolgt, z. B. Calvert und Johnson1). woraus sich allerdings ergiebt, in welcher Reihenfolge und in welchem Maasse die Abscheidung der fremden Bestandtheile geschieht, aber nicht erhellt, wie dieser Abscheidungsprocess verläuft. Zur Aufklärung des letzteren Punktes ist vor Allem die Schlacke, namentlich ihr Gehalt an Eisenoxydul und Oxydul zu berücksichtigen und es soll deshalb diesem Punkte im Nachstehenden besondere Wichtigkeit beigelegt werden, da derselbe durch die Arbeiten von List noch nicht völlig erledigt ist 2). Derselbe hat eine Reihe von Schlackenanalysen geliefert, in welchen er namentlich das Verhältniss von FeO und Feo0. verfolgt und SiO<sub>3</sub> und MnO nur theilweise berücksichtigt. Lan 3) nach Calvert und Johnson gelieferten zwei Versuchsreiben betreffen das Stahlpuddeln und die Analysen geben wenig Anhaltspunkte für die Erklärung, ja sie zeigen Schwankungen, die eine solche erschweren. Botischew ist neuerdings zu ähnlichen Resultaten. wie Calvert und Johnson gelangt. Der Verfasser hat nun durch eine Reihe genauer Schlackenanalysen das Verhalten des Si. Mn. P und S beim Frischen zu ermitteln gesucht und die Eisenanalysen nur insoweit herangezogen, als es zur Sicherstellung der aus den Schlackenanalysen zu ziehenden Folgerungen nöthig war.

Beim Puddelprocess überhaupt wird das Roheisen beim Beginn in eine meist vorwiegend basische, strengflüssige Schlacke (eisenoxyduloxydreiche Garschlacke) eingetragen und unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft bei gesteigerter Temperatur allmälg einge-Ist dies völlig geschehen, so befindet sich das flüssige schmolzen. Eisen auf der Ofensohle und darüber die Schlacke und es bedarf dann zur oxydirenden Einwirkung der letzteren auf ersteres, zur Incorporation von Schlacke und Eisen, eines mechanischen Mittels. Man muss unter Verdickung des Metallbades - durch Herabstimmung der Tenperatur allein oder durch Eingiessen von Wasser oder Eintragen von strengflüssigen, basischen, an Eisenoxyduloxyd reichen Schlacken dasselbe kräftig rühren, wobei die Oxydation der fremden Bestandtheile, namentlich des Kohlenstoffs, und das Aufkochen immer und mehr fortschreitet, bis endlich Frischeisen mit Schlacke gemengt entsteht, welche zuletzt durch einen mechanischen Process ausgequetscht

3) Dingl. Journ. CLVI p. 377.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 10.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859 p. 39; 1860 p. 42.

werden muss. Man kann danach folgende 4 Perioden unterscheiden: Einschmelzen, Verdicken, Aufkochen und Garen, Luppenmachen.

Zu dem vorliegenden Zwecke sind zur Alvenslebenhütte in Oberschlesien vom Verpuddeln eines grauen Roheisens in einem Feinkornofen die Proben zur analytischen Untersuchung genommen und hat man, um mit gleichartigen Massen zu operiren, als Verdickungsmittel des Wassers sich bedient und auch keine Schlacke abgelassen. Schlackenmenge im Ofen war verhältnissmässig sehr gross. Eine in unserer Quelle mitgetheilte Tabelle ergiebt die Zeitpunkte der Probenahme, sowie das Ansehen und die physikalischen Eigenschaften der Proben: weiter folgen dann der Gung der Untersuchung derselben. Betrachtungen über die Constitution der Schlacken und Folgerungen aus den Analysen. Diese ergeben, dass der Eisenoxydgehalt der Schlacken das wirksamste Agens zur Entfernung der Beimengungen im Roheisen ist, wobei ersteres bedeutend abnimmt. Am schnellsten scheidet sich Silicium ab, in geringerem aber gleichem Maasse Phosphor und Mangan, dann folgt Schwefel. Erst nach der Periode des Einschmelzens, wenn der grösste Theil der Verunreinigungen abgeschieden ist, wird der Kohlenstoff angegriffen. Die anfangs basische Schlacke verliert während des Einschmelzens an Eisenoxyd, dessen Sauerstoff Si, Mn, P und S oxydirt, die Schlacke wird roher, nimmt in der Periode des Verdickens wieder Eisenoxyd auf, verliert dieses aber wieder in der Aufkoche- und Garperiode bei Abscheidung des Kohlenstoffs und der zurückgebliebenen Mengen Mn und P und wird beim Luppenmachen wieder basischer. Damit steht im Einklange, dass der Zusatz von Garschlacken beim Puddeln zu Anfang und nach beendigtem Einschmelzen des Roheisens geschieht, wo dann ihre kräftigste Wirkung stattfindet.

Umstehende Zusammenstellung der Analysen erläutert dies noch näher:

In der ersten Periode des Einschmelzens werden Si Mn, P und Si grösstentheils abgeschieden, wodurch das zur Oxydation dienende Eisenoxyd der Schlacken bedeutend abnimmt, die Schlacke roher wird und von der anfänglichen Zusammensetzung eines Singulosilikates sich weit entfernt.

Beim Verdicken des Bades (zweite Periode) wird die Schlacke wieder reicher an Eisenoxyd, namentlich wenn Garschlacken zugesetzt werden, was zur Oxydation des Kohlenstoffs und der zurückgebliebenen geringen Mengen Mn und P in der dritten Periode erforderlich ist.

Die Schlacke wird unter Verlust von Eisenoxyd roher. In der vierten Periode geht die Schlacke unter Aufnahme von Eisenoxyd in ihre ursprüngliche Zusammensetzung, in Singulosilikat über. Für die verschiedenen Schlackenzusammensetzungen lassen sich, je nach der

Roheisen. Graphit. Chem. geb. C. Si Mn P	HO CO	MgO .	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub>	Schlacken.		
2,948 0,721 2,648 2,281 0,261 0,120	1,90 0,18 48,321	0,82	7,45	0,98	26,80	a.	1. Periodo. Einschmelzen	
3,669	2,09 0,21 44,42	1 257.	8,17	0,42	31,95	ь.	1. Periodo. inschmelzen.	
3,794	2,10 0,17 45,16	Spr.	8,30	0,32	81,93	c.	Verd	
0,876 2,918 0,135 0,483 0,065 Spr.	2,11 0.08 45,17	Spr.	8,49	0,35	31,50	d.	2. Periodo. Verdickung des Bades	
3,352	2,04 0,08 45,8	Spr.	8,28	0,22	30,91	е.		
3,293	2,37 0,13 45,8	Spr.	8,39	0,44	31,51	f.	3. Periode. Aufkochen u. Garen.	
!	2,47 0,15 44,53	Spr.	8,81	0,67	32,41	ά		
	2,14 0,04 49,9	Spr.	7,04	0,09	27,13	<b>b.</b>	4. Periode Luppen- machen.	

vorausgesetzten Constitution der Schlacken, verschiedene Formelreihen aufstellen, wie beispielsweise für das Singulosilikat (a):  $SiO_3$ , 3FeO, bei alleiniger Berücksichtigung von  $SiO_3$ , FeO, MnO und Hinzurechnung des Sauerstoffs MnO zu dem des FeO;  $28FeO(SiO_3, Fe_2O_3)$  + FeO ( $SiO_3, Fe_2O_3$ ), wenn man (FeO + MnO) und ( $SiO_3, Fe_2O_3, Al_2O_3$ ) berücksichtigt, den Sauerstoff des  $Fe_2O_3$  und des  $Al_2O_3$  zu dem der  $SiO_3$  und den des MnO zu dem des FeO rechnet und annimmt, die  $SiO_3$  könne durch  $Fe_2O_3$  und  $Al_2O_3$  vertreten werden;  $8(3FeO, SiO_3)$  + FeO,  $Fe_2O_3$ , wenn das  $Fe_2O_3$  in Verbindung mit FeO gedacht wird, nach den Aequivalenten berechnet und auf die Einheit FeO,  $Fe_2O_3$  bezogen.

Hill und Caddick 1) liessen sich (für England) eine verbesserte Puddelofenconstruction patentiren, nach welcher der Herd und das Gewölbe auf eisernen Säulen ruht, wie folgt: Der Herd ist durch kurze eiserne Säulen gestützt, welche am äusseren Umfange des Ofens stehen und einen in der Mitte offenen Rahmen tragen, der die Gestalt des Herdes hat. In diesen Rahmen werden Balken eingelegt, die den aus vernieteten Eisenplatten gebildeten Herd aufnehmen. äussere Umfang des Herdes wird von Eisenplatten gebildet, welche das Gewölbe des Ofens unterstützen. Diese Platten ruhen ebenfalls auf kurzen eisernen Säulen, welche am Umfange des Ofens in gewissen Zwischenräumen angebracht sind. Zur Kühlung des Ofens sind Vorrichtungen angebracht, um einen Wasserstrom unter dem Herde circuliren lassen zu können. Die Ueberhitze des Ofens kann zur Erhitzung eines Dampfkessels ausgenützt werden.

H. Caron<sup>2</sup>) erhielt bei Versuchen über den Einfluss des Mangans auf gewisse Eigenschaften des Eisens folgende Resultate: 1) dass der Phosphorgehalt des Eisens durch Mangan nicht entfernt wird; 2) dass der Schwefel- und Siliciumgehalt desselben bei gleichzeitigem Affiniren (Feinen) bis auf geringe Mengen abgeschieden werden können. Die vortheilhafte Einwirkung des Mangans auf solches Gusseisen, welches nachher zu Stahl verarbeitet werden soll, ist längst bekannt, aber man hat noch nicht erforscht, aus welchen Gründen, obwohl mancherlei Conjecturen darüber aufgestellt sind<sup>3</sup>). Der Verf. hat nun seine Versuche folgendermaassen angestellt: Es

<sup>1)</sup> Hill und Caddick, Min. and smelt. magazine III p. 174; Bergu. hüttenmänn. Zeit. 1863 p. 256; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1236.

<sup>2)</sup> H. Caron, Compt. rend. LVI p. 828; Moniteur scientif. 1863 p. 397; Chem. Centralbl. 1863 p. 552; Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 504; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 372; Dingl. Journ. CLXVIII p. 380.

Vergl. B. Kerl, Handb. der metall. Hüttenkunde, 2. Aufl. 1863;
 Bd. III p. 53.

wurde Gusseisen mittelst reiner Holzkohlen dargestellt, welches nur Spuren von Silicium enthielt. Von diesem Gusseisen wurden drei Theile gemacht, einer davon mit Phosphoreisen, der zweite mit Schwcfeleisen, der dritte mit Kieseleisen umgeschmolzen. Jeden schmolz man nachher wieder für sich, dann mit Zusatz von Mangan und endlich mit Zusatz von Eisenoxyd allein und mit Eisenoxyd nebst Mangan. Das zu den Versuchen dienende metallische Mangan enthielt 1 Proc. Eisen, 5,5 Proc. Kohle und 0,5 Proc. Silicium.

Das phosphorhaltige Eisen enthielt 0,83 Proc. Phosphor und eine Probe davon wurde für sich, eine gleich schwere mit 6 Proc. Mangan umgeschmolzen, indem das Metall eine Stunde in Fluss blieb. Die Resultate waren:

	Zusammens. Phosphor.	in 100 Th. Mangan
1) für sich umgeschmolzen	0,82	
2) mit Mangan	0,80	4,58
1) nochmals umgeschmolzen	0,79	•
2) , ,	0,78	3.74
1) zum dritten Mal geschmolzen	0.78	
2) , , , ,	0,76	1,62
3) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 Proc	<b>).</b>	
Eisenoxyd geschmolzen	0,76	
4) das ursprüngliche Phosphoreisen mit 10 Proc		
Eisenoxyd und 6 Proc. Mangan ge		
schmolzen	0,74	1,57

Das schwefelhaltige Eisen wurde auf dieselbe Weise wie das vorige behandelt. Es enthielt urprünglich 1,15 Proc. Schwefel.

	Schwefel.	Mangan.
1) für sich umgeschmolzen	1,14	
2) mit 6 Proc. Mangan umgeschmolzen	1.15	3.92
1) zum 2. Mal geschmolzen	1,05	•
2) , 2. , ,	0,10	2.81
2)	0,96	•
2) , 3. , ,	0.08	1,73
3) das ursprüngliche Gussstück mit 10 Proc.	•	
Eisenoxyd geschmolzen	1,08	
4) das ursprüngliche Gussstück mit 6 Proc.	•	
Mangan und 10 Proc. Eisenoxyd ge-	•	
schmolzen	0,07	1,22

Das Siliciumeisen von 0,99 Proc. Siliciumgehalt verhält sich so:

	Silicium.	Mangan.
1) für sich geschmolzen	0,88	•
2) mit 6 Proc. Mangan geschmolzen	1,30	4,77
1) zum 2. Mal geschmolzen	0,80	•
2) , 2. , . ,	1,66	2,98
3) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 10 I	Proc.	
Eisenoxyd geschmolzen	0,61	

•	Silicium.	Mangan.
4) das ursprüngliche Siliciumeisen mit 6 Proc	3 <b>.</b>	Ū
Mangan und 10 Proc. Eisenoxyd ge	<del>2</del> -	
schmolzen	0,37	2,52
3) umgeschmolzen mit 10 Proc. Eisenoxyd	0,52	
4) , , 10 , ,	0,18	1,10

Die Zunahme an Silicium in No. 1 und 2 stanmt theils aus dem Mangan, theils aus dem Tiegel, dessen Kieselsäure durch Mangan leicht reducirt wird.

Die für das Eisen vortheilhafte Wirkung des Mangans scheint sich nach dem Verf. auf zweifache Weise zu erklären. 1) Entfernt das Mangan den schädlichen Schwefel- und Siliciumgehalt, namentlich wenn das Eisen gefeint wird. 2) Bindet es diejenige Kohle, welche als Graphit sich ausscheiden würde, chemisch und gestattet nochmals eine leichte Umwandlung des Eisens in Stahl. Wenn man zu einem graphitreichen Gusseisen eine hinreichende Menge Mangan setzt, so erhält man ein weisses Gussstück, dessen Kohlenstoffgehalt fast ganz chemisch gebunden ist. Es genügt eine geringe Menge Mangan, um jene Wirkung auszuüben und es ist im Gegentheil schädlich, wenn der Stahl mehr als 5/1000 dieses Metalls enthält, denn dann wird er hart und brüchig. Der angemessene Mangangehalt des Stahls macht auch diejenigen Stahlsorten schweissbar, die es vorher nicht waren. Die Praxis der Schmiedemeister, gewöhnliches Gusseisen und manganhaltiges mit einander zu affiniren, ist daher wohlbegründet und es würde vortheilhaft sein, die manganhaltigen Eisensteine so zu verhütten, dass die Gusswaare einen möglichst grossen Mangangehalt bekommt.

Schafhäutli) hat Versuche angestellt über die Veränderungen, welche Eisenbleche in der Glühhitze unter Einwirkung von Stichflamme und Wasser erleiden. Das in Rede stehende zerstörte Eisenblech war der unterste Theil des vordern Blechringes eines Dampfkessels, unter welchem Braunkohlen verbrannt wurden. Die herausgenommene Platte zeigte eine merkwürdige Veränderung. Sie hatte sich um die enge Durchbruchsstelle kreisförmig in einem Radius von 3" geblättert und in 6 Blätter getheilt. Die Blätter, welche die Aussen- und Innenseite des Bleches bildeten, waren in einem Umkreis von nahe zu 6 Zoll verbrannt und verschwunden. Das nächstfolgende Blatt war ebenfalls zerstört; aber die zerstörte Kreisfläche war von geringerem Durchmesser, und so schritt die Zerstörung in breiten treppenförmig sich verengenden Oeffnungen symmetrisch auf beiden Seiten bis zur mittleren Schichte fort, welche an ihrer dünnsten Stelle nur mehr 1, 2 Mm. Dicke besass. Von hier an nahm sie nach der Peripherie bis zu einer Dicke von 4 Mm. zu.

<sup>1)</sup> Schafhäutl, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1863 p. 321-340.

Schicht, die letzte, welche dem Drucke widerstanden hatte, war in einer merkwürdigen Weise verändert. Das Eisen war spröde, zeigte einen starken krystallinischen Bruch von glänzend weisslicher Farbe. die sich etwas ins Grauliche zog. Die Bruchfläche zeigte sich bei dem 4 Mm. dicken Stücke schon dem freien Auge als aus vielen zarten Schichten zusammengesetzt und mit der Lupe bemerkt man deutlich 6 Schichten, deren Bruchflächen aus nahezu vertikal gestellten Krystallflächen zusammengesetzt waren. Hie und da zerfallen iedoch diese einzelnen zarten Schichten wieder in mehrere noch zartere Unterabtheilungen. Aber auch die Flache, welche mit dem Kesselstein in Berührung gestanden, zeigt eine merkwürdige Umänderung: sie erschien aus lauter ungleichseitigen vertikal an einander gereihten Prismen zusammengesetzt, wodurch sie mit beinahe netzartig sich verzweigenden schwachen Einfurchungen bedeckt war. - Es lag demnach an der Luft verbranntes Eisen vor. Es ertrug auch in der nur mehr 1/2 Mm. dicken Schichte keine Biegung, sondern brach kurz und krystallinisch, liess sich jedoch gut feilen, obwohl es der Feile ziemlich Widerstand leistete. Von Salzsäure wurde es anfangs sehr rasch angegriffen, wobei sich viel Schwefelwasserstoffgas entwickelte. liess die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas etwas nach, horte aber nie ganz auf, dagegen widerstand das Eisen der Wirkung der Salzsäure so sehr, dass 8 Tage erforderlich waren, bis ein Stückchen von 1/9 Grm. in der Säure verschwand. Es bestand gegen das Ende nur mehr aus einem losen Aggregate von dunkelschwarzen Blättchen. Der geringe flockige Rückstand war weder schwarz noch braun, sondern hellgrau und bestand blos aus Kieselsäure mit wenigen mikroskopischen Blättchen von Graphit gemengt. Schon dieses Verhalten berechtigte zu dem Schlusse, dass die Quantität des in diesem Eisen vorhandenen Kohlenstoffes sehr gering sein müsse; denn alles an der Luft verbrannte krystallinisch gewordene Eisen verhält sich Beim Auflösen in Salzsäure bleibt nur ein grauer oder gelblicher Rückstand und die Kohle verräth sich während des Auflösens weder durch den Geruch noch überhaupt dem Gesichte.

Die Analyse bestätigte auch diese Vermuthung. Das verbrannte Eisen bestand aus

Silicium	0,0399
Kohlenstoff	0,5708
Eisen	99,3821
Mangan, Schwefel und Stickstoff	0,0072
	100,000

Die Zusammensetzung des noch nicht verbrannten Eisens bestand aus

Silicium	0,04
Kohlenstoff	0,77
Mangan und Schwefel	Spur
Eisen	99,19
	100,00

Man sieht also hier den Kohlenstoff um nahezu 0,2 Proc. verringert; ebenso ist die Quantität des Siliciums etwas grösser und Stickstoff fehlt ganz. Die Schwerauflöslichkeit in Salzsäure wird leicht nicht allein durch die krystallinische Structur, welche an und für sich auf eine chemische Umsetzung einiger Verbindungen im Eisen hinzudeuten scheint, sondern auch durch die Zunahme des Verhältnisses des Kiesels zum Kohlenstoff erklärt; denn auch Siliciumeisen dem Stahle beigemengt, bildet dessen härtere Partien und hilft den Damast bilden. Eben daher rührt die glänzende krystallinische Structur des Eisens, vielleicht auch von Schwefel und Stickstoff unterstützt.

Es. ist übrigens hier der Kohlenstoff des verbrannten Eisens in nicht geringerer Quantität vorhanden, als ihn manches frische unversehrte Puddeleisen besitzt, auch lässt sich dieses krystallinisch gewordene Eisen rothglübend eben so gut hämmern; es verliert seine krystallinische Textur und wird wieder blättrig, indem die einzelnen Krystalle breit geschlagen werden; allein der Zusammenhang dieser einzelnen Krystalle ist doch aufgehoben und auch das in dünne Lamellen ausgeschmiedete Blech bleibt immer spröde und brüchig, ebenso das Eisen, das übrigens trotz seines Schwefelgehaltes in der Rothglühhitze keine Anlage zum Rothbruche zeigt.

Eine andere Art des verbrannten Eisens ist das zwischen glübenden Kohlen verbrannte Eisen. Das weissglübende Eisen verbindet sich da mit dem Kohlenstoff und wird wieder zu weissem Roheisen, das sich auf der Sohle des Herdes oder der Esse sammelt. Man hat also zwei Sorten von verbranntem Eisen zu unterscheiden; nämlich

- a) in der Luft verbranntes,
- b) in Berührung mit Kohlen verbranntes.

Das eine zeichnet sich durch Mangel an Kohle aus und scheint sogar grösstentheils bloss durch fortdauernde Einwirkung der Glühhitze des Schwefels (und Stickstoffes?) krystallinisch geworden zu sein; das andere hat einen Ueberfluss an Kohle und ist wiederhergestelltes weisses Roheisen. Beide zeigen auf dem Bruche eine krystallinische Textur, beide sind jedoch durch ihren Schimmer für das geübte Auge recht gut unterscheidbar. Ueberhaupt bricht alles Schmiedeeisen desto mehr körnig, je mehr es Kohlenstoff enthält und zeigt den hakenrörmigen Bruch viel später als Eisen mit der geringsten Menge Kohlenstoff. Es ist aber auch um so viel dichter und desshalb kann es zu

Gegenständen verwendet werden, zu welchen das gewöhnliche sogenannte weiche Eisen nicht mehr tauglich ist. Nur dieses dichte Eisen giebt durch Cementation guten Stahl; nur dieses Eisen lässt sich zum feinsten Drahte ziehen, zu den feinsten Blechen auswalzen, in die kleinsten kugeligen Formen treiben. Das dichte körnig brechende Eisen geht endlich in diejenige Form über, in welcher es als Schmiedeeisen den grössten möglichsten Kohlen - und Kieselgehalt enthält. ist es nicht gar gefrischt und desshalh spröde; ein Uebelstand, der sich jedoch durch weiteres Bearbeiten im Fener heben lässt. Grosse Eisenmassen, welche nicht genug unter dem Hammer verarbeitet werden konnten, zeigen im Kerne gewöhnlich diese Form. Eine Bruchfläche dieser Art zeigt die grössten ausgebildeten Körnerformen, die grössten sogenannten Krystallflächen. Der körnige Bruch des Stabeisens hängt darum ab einerseits von seinem grösseren und grössten Kohlenstoffgehalte: da haben wir halbgares und Stahleisen. aber auch noch 1) von seiner Verbindung mit Phosphoreisen, da haben wir kaltbrüchiges Eisen; 2) von seiner Verbindung mit Schwefeleisen und Stickstoffkiesel, dahin gehört das in der Flamme verbrannte Eisen.

Der Kohlenstoffgehalt alles Schmiedeeisens wechselt überhaupt sehr nach der Art des Frischens und es sollten desshalb bei jeder Analyse irgend einer Stabeisensorte genau seine physischen und technischen Eigenschaften berücksichtigt werden, und wo möglich die Art der Frischmethode, wenn die Analyse wahren praktischen Werth haben soll. Wenn z. B. Berzelius sagt: Es habe sich ergeben, dass Puddeleisen nur <sup>1</sup>/<sub>10</sub> an Kohlenstoff des im Herde gefrischten Eisens besitze, so mag dies wahr gewesen sein in dem speciellen Falle, welcher Berzelius vorlag; dies in seiner Allgemeinheit anzunehmen, wäre ein grosser Irrthum. Der Verf. hat im Puddelofen häufig nach Belieben Eisen von grösserem Kohlenstoffgehalte und Eisen von geringerer oder grösserer Dichtigkeit erzeugt blos durch die verschiedene beim Puddeln befolgte Manipulation.

Bemerkenswerth ist in dem vorliegenden Falle das Sichaufblüttern des Eisenbleches während der Einwirkung der Stichflamme und die gleichmässige Zerstörung der Blätter sowohl aussen unter directer Berührung der Flamme als auch innen, wo das rothglühende Eisen nur mit Wassergas in Berührung sein konnte. Die Verbrennung des Eisens im Kessel konnte also nur durch Zersetzung des Wassergases erfolgt sein, während die Verbrennung der äusseren Lagen durch direkte Verbindung des freien Sauerstoffes, welchen noch jede Flamme enthält, mit dem rothglühenden Eisen stattfand. Ein noch wenig beachteter, in manchen Fällen jedoch sehr nachtheilig werdender Umstand ist eben das Sichaufblättern namentlich des Steinkohleneisenbleches in der

Glühhitze. - Die feinen Blätter sind nichts weiter als die einzelnen Flachschienen, aus denen jeder Sturz oder jedes Paquet zusammengesetzt ist, welches, nachdem es eine gute Schweisshitze erhalten, in Blechform ausgewalzt wird. Ist das Material gut und rein, so müssen die einzelnen Flatten, aus welchen der Sturz oder das Paquet zusammengesetzt ist, so vollkommen zusammenschweissen, dass sie nur eine einzige gleichmässige Eisenmasse bilden, die sich unter gar keinen fremdartigen Einwirkungen mehr trennen dürfen. Gutes Holzkohleneisen unter dem Hammer zu Blech ausgestreckt besitzt diese Eigenschaft immer. Der Verf. erwähnt hierbei folgendes Beispiel: In der Münchner Münze bediente man sich seit alten Zeiten bis zu den letzten Jahren immer der sogenannten Passauer- (Graphit-) Tiegel zum Umschmelzen des Silbers. Die Tiegel wurden und werden noch jetzt mit einem Stempel versehen, welcher ihren Inhalt im alten Silber-, d. i. Markgewichte anzeigt. Ein solcher Tiegel trägt den Stempel: 1000 Mark, und es werden in jedem gewöhnlich 7 Zollcentner geschmolzen. fortschreitenden Entwicklung der Technik verloren diese Tiegel immer mehr an Haltbarkeit, so dass neben dem nie zu vermeidenden Silberverlust die kurze Dauer eines solchen Tiegels seine Anwendung immer kostspieliger machte. Der Obermunzmeister von Haindl führte deshalb statt der Passauertiegel den Gebrauch von Tiegeln ein, welche aus einer Platte von Schmiedeeisen durch den Hammer hergestellt Die Tiegel, obwohl anfangs hoch im Preise, wurden zuletzt doch viel wohlfeiler durch ihre lange Dauer, und angenehmer durch die Sicherheit, mit der sie gehandhabt werden können. Seitdem jedoch diese Tiegel aus gewalztem Steinkohlenblech hergestellt wurden, sind sie ebenso unverlässig und noch unbrauchbarer als die Passauertiegel geworden, indem sie, abgesehen davon, dass sie sich schnell, wie unser oben besprochenes Blech aufblättern, noch überdies das Silber mit sehr schwer wieder zu trennendem Eisen verunreinigen. Dieses Aufblättern der Steinkohleneisenbleche in der Glühhitze beweist, dass die einzelnen Blechblätter, aus welchem das dicke starke Kesselblech besteht, nicht vollkommen zusammengeschweisst sind. Sie haften mehr durch Adhäsion als durch Cohäsion an einander und trennen sich desshalb wieder, sobald die eintretende Glühhitze eine Veränderung in ihrer Masse hervorbringt.

Eine Ursache dieses nie vollkommen werdenden Zusammenschweissens der einzelnen Lagen des Steinkohlenbleches findet sich ganz gewiss in der Art ihrer Fabrikation durch Steinkohlenflamme. Jede einzelne Lage Eisen ist immer mit einer Oxydationskruste überzogen, welche aus kieselsaurem Eisenoxydul mit Oxydoxydul gemengt besteht. Diese Oxydoxydulhaut muss in der Schweisshitze flüssig werden, und, wenn das Blech gesund und ganz werden soll; durch das

Digitized by Google

Walzen wieder vollkommen fortgepresst werden; denn wo irgend ein Partikelchen dieser flüssigen Schlacke zurückbleibt, können natürlich die Eisenkörnchen sich nicht mit einander verbinden. Indessen alle. vorzüglich die kleinsten Schlackenpartikelchen können durch keine mechanische Operation aus dem Schmiedeeisen entfernt werden. bleiben desshalb auch in dem besten Eisen noch immer, wenn auch nur mikroskopische, Stellen zurück, an welchen die Eisenkörnchen nicht zusammengeschweisst sind. Man bemerkt diess am besten an grossen Eisenflächen, welche fein geschliffen und polirt werden sollen. Am unangenehmsten macht sich diese Eigenschaft bemerkbar bei dem Eisen, aus welchem z. B. Flintenläufe gefertigt werden, welche gebohrt und im Innern polirt werden müssen. Der Engländer nennt diese kleinsten Stellen, welche nicht geschweisst sind Greys (Schiefer). Beim besten Eisen sind sie grösstentheils nur durch die Lupe zu bemerken. Das gewöhnliche Eisen ist wegen dieser Schiefer zu guten Flintenläufen ganz unbrauchbar. Am vollständigsten wird diese flüssige sogenannte Stockschlacke, welche vor dem Zusammenschlagen der Lupe den Zwischenraum zwischen den Eisenkörnchen ausfüllt, durch den Schlag des Hammers ausgepresst. Bei der Compression durch den vertikalen Stoss des Hammers weichen Eisen- und Schlackentheilchen nach allen Seiten nach der Peripherie zu aus und bahnen sich ihren Weg vorwärts mit einer bedeutenden Geschwindigkeit, welche ihnen durch das Moment des Hammers ertheilt wurde.

Beim Walzen des Eisens werden die Schlacken und Eisentheilchen nur nach einer Richtung verhältnissmässig langsam vorwärts geschoben und können sich ihren Weg rückwärts gar nicht und nach den Seiten nur höchst unvollkommen bahnen. Es häuft sich also Schlacke auf Schlacke nur nach einer Richtung und steht sich hier natürlich mehr im Wege, als bei der Wirkung des Hammers. kommt noch, dass bei Blechen mit Steinkohlenflamme erzeugt, die Oxydkruste immer mit Schwefeleisen, wenn auch nur in Spuren durchzogen ist. Eine solche flüssige Schlacke mit Schwefeleisen gemengt, afficirt die darunter liegenden schweissfähigen Eisentheilchen und verhindert häufig vollkommenes Zusammenschweissen. Es kommen desshalb nicht selten, selbst aus den besten Blechfabriken, Kesselbleche in den Handel, an welchen sich fussgrosse Stellen befinden, die eine Blase bilden, d. h. an welchen die oberste Blechlamelle mit der darunterliegenden gar nicht zusammengeschweisst ist.

Ein anderer Umstand findet sich in der Schwierigkeit, grossen Eisenmassen eine gleichförmige Schweisshitze durch die ganze Masse zu ertheilen. Bleche, wie sie z. B. zu Lokomotiven verwendet werden, sind zum Theil 7 Fuss lang,  $4^{1}/_{2}$  Fuss breit und bis zu  $^{1}/_{2}$  Zoll dick. Eine solche Platte wiegt oft über 6 Centner. Dazu muss noch

das Eisen gerechnet werden, welches dem Sturze zugegeben werden muss, damit man die Bleche rectangulär beschneiden kann. Man sieht daraus leicht, welche ungeheure Eisenmassen Schweisshitze erhalten müssen, um zuletzt zu einem Blech von obigen Dimensionen ausgewalzt werden zu können. Da sich die Wärme von aussen nach innen fortpflanzt, so werden natürlich die äusseren Schichten bereits eine Schweisshitze erlangt haben, während die inneren noch nicht vollständie zum Schweissen erweicht sind. Kommt der Sturz oder das Paquet in diesem Zustande unter die Walzen, so ist ein vollkommenes Zusammenschweissen der inneren Blätter nicht zu erwarten, wenn auch die Temperatur durch den Druck noch etwas erhöht wird. Will man warten, bis auch die innersten Lamellen Schweisshitze erreicht haben werden, wenigstens ganz nahe derselben sind, so riskirt man, dass die äussersten Platten bereits verbrannt sind. Grosse Eisenmassen, Schiffsanker. Wagenachsen der Eisenbahnen können desshalb niemals. nicht einmal in der technischen Bedeutung des Wortes, homogen sein, und wohl die meisten Brücke der Achsen bei Eisenbahnwagen rühren von einem solchen Mangel an technischer Homogenität der Eisenmasse her, während man sie nach jetziger Ansicht gewöhnlich dem Krystallinischwerden des faserigen Eisens durch eine lange Reihe von taktartig sich folgenden Stössen oder Erschütterungen zuschreibt. (Der Verf, ergeht sich hierauf in längeren Betrachtungen über das Puddeln und das Verfrischen von mittelst Steinkohlen erblasenen Roheisens im Schlackenbade, hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei.)

## C. Stahlerzeugung.

## I. Bessemer's Verfahren 1).

Die historische Entwickelung und der heutige Stand des Bessemerprocesses ist folgender: Bessemer gab die ersten Nachrichten über den von ihm erfundenen Stabeisen- und Stahlbereitungsprocess im August 1856 in der Versammlung der british association for the advancement of science zu Cheltenham<sup>3</sup>), versprach dabei aber mehr, als er hinterher zunächst zu leisten vermochte, was zur Folge hatte, dass man den Process mit Misstrauen aufnahm. Tunner stellte ihm jedoch von vorn herein ein günstiges Prognosticon<sup>3</sup>). Die Bedenken, dass durch die Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen hinlängliche Wärme zum Frischen, so wie ein hinreichend kräftiges

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 16; 1857 p. 17; 1858 p. 18; 1859 p. 26; 1860 p. 67; 1861 p. 40 u. 46; 1862 p. 46.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 16.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 28.

Gebläse nicht beschafft werden könne, suchte Schinz<sup>1</sup>) durch Berechnungen zu beseitigen. Gillon wies nach, dass die hohe Temperatur im Bessemerofen nicht allein durch verbrennenden Kohlenstoff, sondern hauptsächlich durch verbrennendes Eisen erzeugt werde und bei der Abwesenheit von Schlacken ein grosser Eisenabbrand entstehen müsse, ohne dass das Eisen vollständig gereinigt werde. In ähnlicher Weise ungünstig über den Process sprachen sich Pion<sup>2</sup>), Gruner<sup>3</sup>), Sanderson und Truran<sup>4</sup>) und Macadam<sup>3</sup>) aus, welche zum Theil den Bessemer'schen Versuchen in Sheffield oder anderswobeigewohnt und das erzeugte Produkt kennen gelernt hatten.

Doch alsbald kamen auch auf Versuche basirte, Vertrauen erweckende Nachrichten aus Schweden und England, namentlich aber aus Schweden im Laufe des Jahres 1858, woselbst die ersten Versuche von Leffler geleitet, dann aber zu Edsken von Direktor Grill mit Erfolg durchgeführt wurden, wie dessen ausführlicher Bericht<sup>6</sup>) beweist. Ohne die schwedischen Berichte zu kennen, theilt Gruner<sup>7</sup>), anfangs ein Gegner des Bessemerns (s. oben), seine derzeitigen veränderten Ansichten über den Process mit, welche zu dessen Gunsten ausfallen und namentlich über die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge Licht verbreiten. Neuere Nachrichten aus England von Fairbairn<sup>8</sup>) beziehen sich auf eine zweckmässigere und einfachere Zuleitung der Gebläseluft in den Bessemerofen.

Die Thatsachen, welche aus allen diesen in die Oeffentlichkeit gelangten Berichten hervorgehen, hat Tunner in der zweiten allgemeinen Versammlung von Berg- und Hüttenmännern in Wien (1862) mitgetheilt, die Erfordernisse zu demselben dargelegt und gezeigt, welche Aussicht für die Beseitigung oder die Vermeidung der gegen den Process noch obwaltenden Bedenken vorhanden sind. Mit Hinblick auf Schweden wird der Einführung des neuen Processes in Oesterreich sehr das Wort geredet und es ist die Absicht, in allernächster Zeit auf dem Fürstlich Schwarzenberg'schen Werke zu Turrach das Bessemern zu beginnen. Nach Tunner's Bericht über die Londoner Weltindustrieausstellung vom Jahre 18629) ist das Besse-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 20.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1857 p. 160.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1857 p. 22.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1857 p. 23.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1857 p. 23.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1859 p. 29; 1860 p. 67; 1861 p. 51.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1861 p. 55.

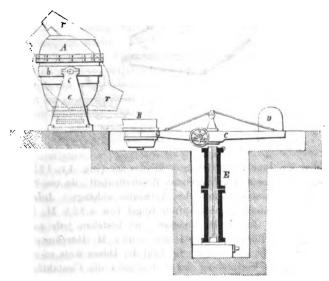
<sup>8)</sup> Jahresbericht 1861 p. 53.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1862 p. 47; vergl. auch Tunner im Oesterreich. Berichte über die Londoner Ausstellung des Jahres 1862; Wien 1863 p. 44-47.

mern in Schweden und England auf einer hohen Stufe der Ausbildung und Anwendung.

F. Krans!) beschreibt die Herstellung des Bessemerstahles in Sheffield. Der dort gebrauchliche Apparat (Fig. 8 u. 9)

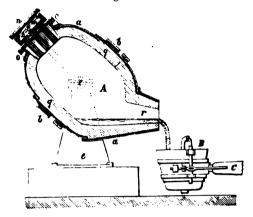
Fig. 8 u. 9.



besteht aus einem retortenähnlichen, weitbauchigen Gefässe aus Eisenblech von 12 bis 13 Min. Stärke und ist inwendig mit feuerfestem Thon ausgeschlagen, der nach Mittheilungen 100 auf einander folgende Operationen aushalten soll. Die Höhe des Ofens beträgt 1,50 Meter, seine mittlere Weite 0,70 M., während sein weitester Durchmesser 1,20 M. beträgt. Die Oeffnung hat die Gestalt einer Ellipse von resp. 0,30 und 0,20 M. Axenlänge. Er ist aus vier Theilen zusammengesetzt, dem Halse, der auf dem Bauche festsitzt, an welchem der Boden mit den Dusen befestigt ist, und einem Deckel (Fig. 10), welcher den Windkasten schliesst. Die Trennung des Halses vom Bauche des Ofens bezweckt eine leichtere Reparatur der die Wandungen schützenden Thonbekleidung; die Düsen, 9 an der Zahl, bilden den Boden und sind in einer Eisenplatte eingelassen; die Zwischenräume zwischen denselben werden mit demselben Thone ausgestampft, mit

<sup>1)</sup> F. Krans, Revue universelle 1863, 7. année, 2 livraison; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 355-360.

Fig. 10.



welchem das Innere des Ofens bekleidet ist (Fig. 11, 12). Dieser Thon ist von der ausgezeichnetsten Beschaffenheit, da von ihm hauptsächlich die Dauerhaftigkeit des Apparates abhängt. Jede dieser 9 Düsen bildet einen abgestumpften Kegel von 0,225 M. Höhe und resp. 10 und 7 Centim. Durchmesser; sie bestehen jede aus 5 ehenfalls konischen Röhren von 0,01 und 0,007 M. Durchmesser. Wie man sieht, strebt man dahin, die Zahl der Düsen stets zu vermehren, da durch diese Vertheilung des Luftstromes die Contaktflächen zwischen Wind und Eisen vermehrt werden und somit die Hauptbedingung

Fig. 11.

Fig. 12.

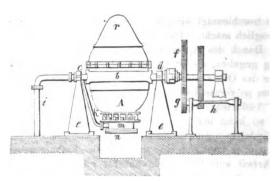
einer vollständigen Entkohlung erfüllt wird. Ferner erlaubt diese Vorkehrung ohne Verminderung des Volums die Pressung des eingeblasenen Windes zu ermässigen, was in sofern als ein Fortschritt betrachtet werden kann, als dadurch das Herausschleudern des flüssigen Eisens umgangen wird, welches bei einer Pressung von 0,98 M. Quecksilber auf 1½ Tonnen Roheisen stattfinden muss, zumal wenn man die kolossale Ausdehnung der Luft bei einer so hohen Hitze berücksichtigt.

Gleichzeitig verhindert man dadurch, dass die Luft nicht vollständig ihres Sauerstoffgehaltes beraubt wird, was ohne Zweifel eintreten würde, wenn man sie mit zu starker Pressung, also mit grösserer Geschwindigkeit einbläst. Ausserdem würde ein so übermässiges Luftquantum auch eine schädliche Abkühlung zur Folge haben. Das heftige Aufkochen der flüssigen Masse kann ebenfalls nur dazu beitragen, dass die Ofenwandungen mehr angegriffen werden und der Process auf eine Weise beschleunigt wird, die seine Leitung noch schwieriger, wenn nicht unmöglich macht. Die Eisenplatte, welche die Thondüsen trägt. ist an den Bauch des Apparates festgeschraubt, und ist somit die Erleichterung gegeben, die Düsen auswechseln zu können, ohne die übrigen Theile des Ofens auseinander nehmen zu müssen. Diese Anordnung ist um so vortheilhafter, als gerade die Düsen am häufigsten einer Sind eine oder mehrere Düsen beschädigt oder Reparatur bedürfen. verstopft, so kann man diese leicht auswechseln, und verbindet sie nachher wieder mittelst feuerfesten Mörtels mit den andern. Zwischen zwei Operationen lässt sich eine solche Auswechselung bewerkstelligen, ohne die Arbeit aufzuhalten, da nur 1-2 Stunden dazu erforderlich sind. Die runde Eisenplatte, in der sich die Düsenöffnungen befinden, bildet eine der Grundflächen des sehr niedrigen cylindrischen Windkastens von 0,070 M. Höhe, auf 0,60 M. Breite, dessen unterer Boden ebenfalls mit Schrauben festgehalten wird. Bevor man diesen Boden anschraubt, legt man dazwischen ein nasses Tuchende, um einen vollkommenen Verschluss berzustellen.

In diesen kleinen Kasten wird nun der Wind durch eine Düse von 0.06 M. Durchmesser und mit einer Pressung von 49,22 Centimeter Quecksilber auf 1 Quadratcentimeter eingeblasen. Die Schnelligkeit des Windstromes und dessen zulässige Menge in einer bestimmten Zeit wird begrenzt durch eine Pressung von 49 Centim. Quecksilber, welche gerade der Pressung der flüssigen Materie im Ofen das Gleichgewicht Letzterer hält also mit Berücksichtigung ihrer Dichtigkeit (im Mittel 7,50) eine Quecksilbersäule (von der Dichtigkeit 13,60) das Gleichgewicht, deren Höhe etwas grösser ist, als die Hälfte der Höhe, welche sie im Ofen über dem Niveau der Düsen einnimmt. Diese Höhe scheint dann ein gutes Resultat zu geben, wenn sie bei 0,65-0,70 M. über dem Niveau der Düsen stehen bleibt, was ungefähr einer halben Atmosphäre Ueberdruck entspricht. Man wendet kalten Wind an, weil bei erhitztem Winde die ganze Operation misslingt, indem der Gang weniger hitzig ist und ein Stahl von geringerer Qualität erfolgt. Das Windzuleitungsrohr (Fig. 13) ist theilweise beweglich und dreht sich mit dem Ofen um Zapfen, die in solcher Höhe angebracht sind, dass vollkommenes Gleichgewicht herrscht, wenn der Ofen leer ist; ist dagegen der Ofen mit flüssigem Roheisen angefüllt, so liegt

sein Schwerpunkt tiefer und seine Stabilität ist grösser. Die Zapfen selbst drehen sich in beweglichen Pfannen, von denen die eine mit einem Zahnrade versehen ist, mittelst dessen ein Mann die Bewegung des ganzen Apparates leiten kann. Man macht nur 3—4 Chargen in

Fig. 13.



einem Tage, weil man von der Schmelzzeit des Eisens im Flammofes abhängig ist, und diese nimmt 3 Stunden in Anspruch. Die Flammöfen, zwei an der Zahl, haben eine gegen das Stichloch stark geneigte Sohle. In dem einen schmilzt man englisches Koksroheisen und Eisen aus Indien, in dem andern Harzer Roheisen von hohem Kohlungsgrade. sogenannten Spiegelfloss. Grosse Umsicht muss bei der Wahl der Roheisensorten obwalten, weil hauptsächlich davon das Gelingen des Processes abhängt.

Der schlechte Erfolg, den Bessemer's erste Versuche hatten. rührt davon her, dass er von dem Principe ausging, jegliche Sorte Eisen nach seiner Methode frischen zu können. Die Praxis hat aber seine Erwartungen nicht bestätigt, sondern gezeigt, dass es in diesen Apparat sehr schwer ist, Schwefel und Phosphor vollständig aus den Produkte abzuscheiden. Es scheint, als wenn der Phosphor noch schädlicher wirke, als der Schwefel, während das Silicium leicht als Eisensilikat abgeschieden werden kann. Will man Kokseisen anwenden, so muss das beste genommen werden, wie dasjenige, welches aus den Roheisensteinen von Cumberland und Lancashire erblasen wird; denn diese Eisensteine machen eine rühmliche Ausnahme von den anderen Eisenerzen Englands, die fast alle, besonders die Kohleneisensteine, bedeutend durch Schwefel und Phosphor verunreinigt sind. Stets giebt man dem grauen Eisen, als dem langsamer frischenden, den Vorzug und so wendet man denn in Sheffield vorzugsweise granes

Eisen Nr. 1 von Cleator Moor in Cumberland an. Das indische Eisen ist Holzkohlenroheisen, indessen von geringerer Qualität, als das schwedische und russische. Die Umschmelzung im Flammofen, welcher an die Stelle des Cupolofens getreten, muss als eine grosse Verbesserung betrachtet werden, und übt einen ganz besonderen Einfluss auf den Gang des neuen Processes. Es tritt nämlich schon hierbei eine Art Feinung ein, wodurch Schwefel und Phosphor theilweise entfernt werden, und ist dies um so erwünschter, weil, wie schon oben bemerkt, bis jetzt eine befriedigende Abscheidung dieser Substanzen in dem neuen Apparate noch nicht erreicht ist. Würde man dahin gelangen, mittelst Gebläseluft und mit Anwendung von Kalk oder manganhaltigen Zuschlägen vollständiger die schädlichen Bestandtheile zu entfernen, so liessen sich auch ohne Zweifel geringere Eisensorten mit Vortheil verwenden.

Vor Beginn der Operation reinigt ein Arbeiter den Ofen mit einem Rengel, stösst die Schlacken ab und stürzt den Koks aus, der zur Erhaltung der Hitze, noch von der vorhergehenden Arbeit her, darin gelassen war. Mit der grössten Sorgfalt werden die 45 kleinen Düsen gereinigt und der Bodendeckel lutirt, um jeden Windverlust zu verhüten; worauf zwei Körbe besten Kokes in den Apparat gestürzt werden und unter Zulassung von Wind der Ofen um seine Zapfen gedreht wird, damit die Hitze sich gleichmässig in dem Ofen vertheile. Nach einigen Minuten dreht man den Ofen, um das Brennmaterial zu entfernen, mit seiner Oeffnung nach unten, und bläst noch einige Zeit, Der Ofen hat dann Hellrothgluth um es vollständig wegzuschaffen. und kann sofort chargirt werden. Dies ist nebst der zur Umschmelzung verwandten Kohle der einzige Brennmaterialaufwand, so dass das Brennmaterial bei der Stahlbereitung fernerhin nur eine untergeordnete Rolle einnehmen wird, während die Qualität des Roheisens an Wichtigkeit zunimmt, beides Umstände, die für die französischen Hütten nur vortheilhaft sein können.

Der in Bessemer's Hütte in Sheffield thätige Apparat kann in einer Charge  $1^1/2$  Tonnen Stahl liefern, wobei zu bemerken ist, dass der Ofen nicht vollständig gefüllt werden kann, da bei horizontaler Stellung desselben die Düsenöffnungen über dem Niveau der flüssigen Masse liegen müssen.

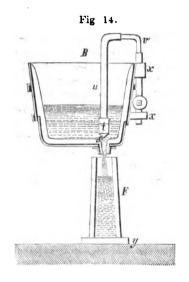
Ein Giesskessel (Fig. 10, 14), der in einer Vertiefung des Bodens unter dem Stichloche steht, nimmt das umgeschmolzene Eisen auf; wobei nicht versäumt wird, die Oberfläche des flüssigen Metalls mit Kohlenstaub zu bedecken, um einestheils den Zutritt der Luft, anderntheils einen zu grossen Wärmeverlust durch Strahlung zu verhüten. Dieser Giesskessel, inwendig mit feuerfestem Thon ausgekleidet und vorher angewärmt, hängt an einem Krahn und kann so auf die erfor-

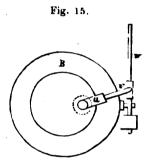
derliche Höhe gehoben werden, um das Eisen in den Apparat zu ent-Diese Chargirmethode ist äusserst mangelhaft. Sie nimmt viel Zeit in Anspruch und. ist der Ofen nicht zur rechten Zeit bereit. so kann eine bedeutende Abkühlung eintreten, wie ich bei einer Charge zu bemerken Gelegenheit hatte, und rührt dies daher, dass der Flammofen auf der Hüttensohle erbaut ist. Später hat Brown die Arbeit bedeutend dadurch vervollkommnet, dass er die Flammöfen in ein höheres Niveau legte und nun das Eisen direkt durch eine Rinne in den Ofen laufen liess. Auf der Bessemer's-Hütte liegt der Ofen in einer quadratischen Halle von 12 M. Seitenlänge in der Mitte der Hinterwand; ungefähr 1 M. boch über der Sohle und in vertikaler Stellung über dem Ofen ist ein breites Eisenblech als Schutzdach angebracht, um die Funken abzuhalten, die während des Processes herausgeschleudert werden. Gerade darunter befindet sich eine rechtwinklige Vertiefung von ungefähr 0,60 M. Tiefe und 0,75 M. Breite, nach vorn durch einen Halbkreis geschlossen, in dessen Mitte sich ein hydraulischer Krahn befindet, mit einem um eine Vertikalaxe beweglichen Hebelarm. An dem einen Ende dieses Hebelarmes befindet sich ein Ring zum Anhängen des Giesskessels, an dem andern Ende sind Gegengewichte angebracht. Dadurch, dass man als senkrechte Axe den Kolben des hydraulischen Krahns nahm, kann man die Giesskelle der Mundung des Ofens so nahe bringen, wie man will, während dieselbe gleichzeitig auf dem Kreisbogen über die einzelnen Giessformen bewegt werden kann. Diese Giessformen (Fig. 14) sind abgestumpfte Oblongpyramiden von ungefähr 1 M. Höhe. Rechts von dem Apparate befindet sich die Sette des Flammofens mit dem Stichloche; der Ofen selbst liegt dahinter in der anstossenden Halle. Ein kleiner Herd mit Gebläse dient zum Anwärmen des Kessels, der den geschmolzenen Stahl aufnimmt. Ist nun der Ofen auf die eben angeführte Weise vorbereitet worden und befindet er sich in horizontaler Stellung, so füllt man ihn aus dem einen Flammofen mit englischem und indischem Darauf bringt man ihn in die vertikale Stellung und lässt gleichzeitig den Wind einwirken. Fast im selben Momente tritt eine sehr heftige Verbrennung ein und förmliche Garben von Funken sprühen empor, die sich fortwährend vermehren. Ein wenig später, 4 oder 5 Mal in kleinen Zwischenräumen, hört man im Ofen ein dumpfes Geräusch, dem jedesmal eine Art Eruption von Schlacken und Funkenbüscheln in bedeutender Menge folgt. Kurz darauf wird die Flamme an der Mündung des Ofens beller und leuchtender, während sie gegen das Ende hin glanzloser und heller wird, zugleich verändern die Funken rasch ihre Farbe aus Roth in Weiss und kommen in geringerer Menge An der Farbe der Flamme erkennen die Arbeiter die Beendigung des Processes.

In der Abhandlung von Gruner und Lan über die Eisen- und Stahlindustrie Englands, findet sich folgende in Edsken in Schweden gemachte Beobachtung des Bergeleven Fuchs über die Art der Funken, der Partikeln, die bei der Operation hinausgeschleudert werden. "Die ersten, die erschienen, wurden als kleine Eisenkugeln erkannt, die in Verbrennung begriffen; darauf folgten Schlacken, sehr eisenreiche Silikate. Nach dem Erkalten bestanden die metallischen Kügelchen aus einem mehr oder weniger gefrischten Korne, mit einer dünnen Oxydschicht umgeben. Die darauf folgenden ausgeworfenen Materien waren immer zum Theil metallisch, zum Theil Schlacken; indessen ändern die metallischen Körner ihre Beschaffenheit und werden gegen das Ende bin mehr und mehr duktil. In der letzten Periode bestehen die Kügelchen aus mehr oder weniger stahlartigem Ei-Die Verschiedenheit der Flammenfärbung in den verschiedenen Perioden der Operation erklärt sich somit aus der veränderten Beschaffenheit der Funken, und kann man sich daher nach dem Aussehen der Flamme über den Stand der Arbeit orientiren. In Schweden, wo man direkt auf Stahl arbeitet, wird man bei hellorange stehen bleiben, während man in Sheffield bis zum reinen Weiss fortarbeitet, welches die Anwesenheit von geschmeidigem und metallischem Eisen bekundet: dieses wird dann nachher durch Zusatz von reinem Roheisen wieder Letzteres Verfahren scheint sicherer zu sein, aus zwei Gründen: erstens ist es schwer, selbst bei grosser Uebung, nach der Flamme genau beurtheilen zu können, wenn man den Process unterbrechen muss, um einen Stahl von bestimmter Kohlungsstufe zu erhalten, während man nach vollständiger Entkohlung leicht den nöthigen Zusatz von Roheisen für eine bestimmte Kohlungsstufe berechnen Ein weiterer Vortheil liegt ferner noch in der grössern Reinheit des Produktes, herbeigeführt durch die längere Einwirkung des Es wäre sehr interessant, wenn man den Resultaten über die Zusammensetzung der Schlacken noch die Analyse der Gase beifügen könnte, die dem Apparate entströmen, weil dadurch allein die Frage beantwortet werden kann, ob die Luft diese Menge Roheisen passiren kann, ohne sich vollständig zu desoxydiren.

Nachdem die Entkohlung so weit getrieben, dass die Masse anfängt zu erstarren, so stellt man den Wind ab, bringt den Ofen in die horizontale Stellung und fügt ebenso wie vorhin, einen Kessel sehr reinen, stark gekohlten Spiegeleisens zu, und zwar im Verhältniss von 1:10. Darauf lässt man wieder den Wind einige Sekunden wirken und bewegt den Ofen ungefähr eine Minute lang in seinen Zapfenlagern hin und her, um eine möglichst gleichmässige Mengung zu erzielen. Diese Zeit kann übrigens verschieden sein, denn in der benachbarten Hütte von Brown giesst man schon 10 Secunden nach

Einfüllung des Holzkohleneisens. Dieser Zusatz bewirkt das Flüssigwerden der Masse und ihre Umwandlung in Stahl. Man neigt darauf den ganzen Apparat (Fig. 10) und lässt den Stahl in den Kessel ab, aus dem derselbe dann mittelst eines Ventils (Fig. 14, 15) in die einzelnen Formen abgelassen wird. Das flüssige Metall hat eine sehr hohe Temperatur und scheidet die bei längerem Stehen beigemengten





Schlacken und Luft aus, so dass eine vollkommen homogene Masse entsteht. In dem Kessel kann man grosse feste Stücke von Eisen oder stark entkohltem Stahl nebst Schlacken bemerken, die vom Ventil zurückgehalten wurden, und nachdem sie mit Wasser abgekühlt, an andere Hütten zur Aufarbeitung verkauft werden. Darauf dreht man den Ofen vollständig um und lässt die Schlacken in die Vertiefung unter demselben fallen. Dieselben werden nicht mehr benutzt. Schlusse lässt man noch den Wind einige Zeit wirken und bricht die Ansätze von den Wandungen los. Der Abbrand wird auf 20 Proc. Die Dauer der ganzen Operation vom Einfüllen des Roheisens bis zum Ausgiessen des Stahls beträgt 15 Minuten, hängt übrigens von der Reinheit des Eisens sowohl, wie von dem eingeblasenen Luftquantum ab. Bessemer dachte anfangs den Verlauf des Processes und die Qualität des Produktes nach dem eingeblasenen Luftquantum beurtheilen zu können und sollte dies durch ein Zählerwerk angegeben werden. Dieses Quantum wechselt aber sehr je nach der

Beschaffenheit der Luft, der Verunreinigung des Roheisens und dessen Gehalt an Kohlenstoff. Ist die Masse in die Formen gegossen, so bedeckt man sie mit einem Eisenbleche, worauf Sand geschüttet wird, auf welchem wiederum eine Platte mit Hammerschlägen fest aufgepresst wird. Letztere Platte wird dann durch eine quer übergelegte Eisenstange, die durch zwei Oesen der Form durchgeht, festgehalten. 1/2 oder 3/4 Stunde später nimmt man die Formen weg, was mit Rücksicht auf ihre pyramidale Gestalt sehr leicht von Statten geht, und wiegt die noch rothglühenden Barren. Nach der Wägung setzt man sie einer Schweisshitze aus und verarbeitet sie unter dem Hammer zu Stäben von meistens geringem Querschnitte.

In der Hütte von Brown zu Sheffield sind die beiden Oefen grösser und fassen jeder 3½ Tons Stahl, so dass man aus beiden zusammen Stücke von 7 Tons giessen kann. Die Dimensionen sind im Mittel: 1,60 M. Breite und ungefähr 3 M. ganze Länge. Sie hängen in einem grossen Eisenringe, der in ihren weitesten Theil gelegt ist.

Vergleicht man ihre Dimensionen mit denen des Apparates von Bessemer, so sieht man, dass die Capacität durch Erweiterung des Recipienten, nicht durch Vergrösserung seiner Höhe vermehrt worden Die Behandlung desselben Gewichts im Ofen ist dadurch eine leichtere geworden und die Möglichkeit gegeben, die Pression des Windes auf die oben angegebenen Grenzen zurückzuführen, womit die schon erwähnten Vortkeile verknüpst sind. Bedeutenden Einfluss übt dabei die zur Verfügung stehende Gebläsemaschine aus. Wiewohl die Dimensionen in beiden Richtungen nach den Lokalitäten in ziemlich weiten Grenzen schwanken, so ist es doch gut, die ganze innere Höhe des Ofens wenigstens dreimal höher als den Stand des Metallbades zu machen, damit dieses während seines stärksten Aufwallens nicht theil-Die Verengung des Ofenhalses führt zu demselben weise übertritt. Resultate. Wie schon bemerkt, beträgt der Abbrand in beiden Hitten Die Operation dauert 16 Minuten. Man sieht, dass die Dauer dieselbe ist, indessen, wie auch immer die Charge sei, diese Zeit wird stets dieselbe bleiben, wenn das Windquantum dem Gewichte des eingesetzten Roheisens entspricht. Für jeden Ofen arbeiten zwei Flammöfen, die so gestellt sind, dass das Eisen in einer schwach geneigten Rinne, die mit Thon ausgeschlagen und mit Kohlenlösche bestreut ist, direkt in den Apparat fliesst. Giesst man das Spiegeleisen, so benutzt man stets die beiden Rinnen, sie halten dann den Apparat in unverrückbarer Lage. Man hat 7 Düsen, jede mit 7 Oeffnungen. Sie haben dieselbe Form, sind aber grösser, wie bei Bessemer und 0,28-0,30 M. lang. Die Pressung des Windes beträgt 15-16 Pfund auf den Quadratzoll oder 65,70 Centimeter Quecksilber auf 1 Quadratcentimeter. Die Gebläsemaschine arbeitet mit 45 Pferdekräften.

Man kann sich bei diesen Angaben annähernd eine Vorstellung machen von dem angewandten Luftquantum; es wird pro Secunde betragen:

49 . π r<sup>2</sup> γ 2 g h,

wenn 49 die Anzahl der Düsen, πr² ihren Querschnitt und h die Druckhöhe bezeichnet. Um h zu berechnen, wollen wir annehmen (mit Berücksichtigung der spec. Gewichte des Quecksilbers und des Roheisens), dass 0,257 M. Quecksilber der Masse das Gleichgewicht halten, die in dem Ofen eine Höhe von 46—47 Centim. einnimmt, alsdann wird die wirkliche Pressung, welche die Geschwindigkeit des Windes bedingt, 0,40 M. Quecksilber betragen.

h = 0,40 M. . Dichtigkeit des Quecksilbers

Dichtigkeit der Luft bei 150 und bei 1,41 M.

Die Dichtigkeit der Luft beträgt unter diesen Umständen 0.002270; 2 gh = 4463715 und

Quecksilber.

 $\gamma$  2 g h = in Metern 211,27,

wenn 0.007 M. der Durchmesser der Düsen und  $\pi$  r<sup>2</sup> in Quadratmetern 0,00003848 beträgt. Multipliciren wir diese Zahl mit 211,27, und mit der Anzahl der Düsen 49, so erhalten wir 0m3,3983553 Kubikmeter in der Secunde oder 28,78 Kubikmeter pro Minute bei 76 + 65 = 141 Centim. Quecksilber. Auf 0,76 M. Pressung reducirt, erhalten wir 44 Kubikmeter Wind im Gewichte von 57,2 Kilogr. beträgt das Windquantum während der ganzen Operation 16.57,2 = 915,2 Kilogr. In dem Apparate der Atlaswerke werden jedesmal 3-31/9 Tons verarbeitet, und erhält also die Tonne Eisen pro Minute 14 Kubikmeter Wind. Stellt man dieselbe Rechnung für die Nachbarbütte an, so kommt man zu demselben Resultate. Dieses Quantum variirt jedoch je nach dem Quantum und der Qualität des verarbeiteten Roheisens, sowie der Dauer der Operation, alles Umstände. die keineswegs bei zwei auf einander folgenden Operationen identisch sind.

Ob der Wind bei seinem Durchgange durch eine 0,50 M. hohe Säule geschmolzenen Eisens vollständig vom Sauerstoff befreit wird, ist schwer zu ermitteln. Um indessen zu einem approximativen Resultate zu gelangen, braucht man nur das Quantum zu oxydirender Stoffe zu berechnen, so wie die Menge des Eisens, die noch vom Sauerstoffe gebunden wird. In Rechnung zu bringen sind hierbei nur Kohlenstoff und Silicium, da andere Körper, wie Schwefel, Phosphor, Mangan Aluminium etc. nur in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie das

Resultat einer nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch machenden Rechnung nicht wesentlich modificiren können. Das Roheisen sei graues mit einem Gehalte von 2,5-3,5 Proc. Kohlenstoff und 1-1,5 Proc. Silicium. Nehmen wir die letzteren Zahlen und den Gehalt des Stahls an Kohlenstoff zu 0.5 Proc., den an Silicium = 0, so wird, da das Eisen vorwaltet, stets die niedrigste Oxydationsstufe entstehen. Der Kohlenstoff geht in CO, das Eisen in FeO über. In 3000 Kilogr. Eisen sind nun 90 Kilogr, C und 45 Si und bedürfen mithin diese Mengen 170.61 Kilogr. O oder 741.78 Kilogr. Luft., da in 100 Theilen Luft 23 Kilogr. O enthalten sind. Subtrahiren wir diese Zahl von dem eingeblasenen Luftquantum 915,20 Kilogr., so bleibt für die Oxydation des Eisens 173,42 Kilogr. Luft oder 39,89 Kil. O, entsprechend einer Menge metallischen Eisens von 139,62 Kilogr., unter der Voraussetzung, dass sich nur Oxydul bildet. Es würde also der wirkliche Abbrand nur 4,65 Proc. betragen. Nimmt man weniger C und Si an, so wird dieses Quantum fast das Doppelte betragen; aber selbst bei 10 Proc., der Hälfte des wirklichen Abbrandes, können wir die oben gestellte Frage beantworten. Denn die restirenden 10 Proc. entstehen aus den während der Arbeit ausgeschleuderten Eisenpartikelchen, der Verbrennung des Si und C, dem Verluste während der Schmelzung im Flammofen und beim Giessen des Stahls. Bei der Fabrikation dieses Stahls sind bis jetzt 1500 Tons Kaufprodukte erzielt worden. muthig gestehen die Fabrikanten, dass sie bis jetzt auf diese Weise kein Eisen von guter Qualität haben darstellen können. Das bis jetzt erzeugte ist grobkörnig, fast blättrig und äusserst rothbrüchig. diesem Zustande ist es zu keiner Verwendung tauglich. Fremy glaubt indessen, dass ihm mit Leichtigkeit durch geeignete Behandlung alle Eigenschaften eines guten Eisens zu ertheilen seien.

Der Bessemerprocess ist jedenfalls rationeller, als die alten Er geht gerade auf das Ziel los und zwar mit Ersparung an Zeit, Arbeit und Brennmaterial. Eine Bessemer-Hütte, sagt Fremy, mit 2 Oefen à 3000 Kilogr., ersetzt 6-7 Feinfeuer, 9 Puddelöfen, die 24 Stunden arbeiten, und 300 Tiegel für die Schmelzung Der Totalverbrauch an Brennmaterial ist kaum 1/18 vom Gewichte des producirten Stahls, während bei der alten Methode das Gewicht des consumirten Brennmaterials 6-7 Mal grösser ist, als das Gewicht des Produktes. Bedeutende Quantitäten Stahl von jedem beliebigen Kohlungsgrade werden in wenigen Minuten dargestellt, Stücke vom grössten Gewicht direkt gegossen und fast ohne Verlust unter dem Hammer oder den Walzen vollendet. Alle diese Vortheile. die dem Processe das Uebergewicht zu sichern scheinen, waren jedoch nicht ausreichend, wenn die Qualität des Metalls die Concurrenz mit anderen Stahlsorten nicht auszuhalten vermöchte. Dies ist der wichtigste Theil der Frage. Aber der erzeugte Stahl ist von ausgezeichneter Qualität, dies beweisen die angestellten Versuche. Seine absolute Festigkeit, die mit dem Kohlungsgrade sich ändert, schwankt zwischen 63 und 170 Kilogr. pro Quadratmillimeter. Die weniger harten Sorten, zur Maschinenfabrikation besonders tauglich, halten eine Belastung von 63—78 Kilogr. aus, während das gewöhnliche Eisen nur 33 Kilogr. trägt, und 41 Kilogr. wären ein Maximum für das Eisen der Yorkshirer Hütten.

Es wäre zu versuchen, die gewöhnlichen Eigenschaften dieses Stahls durch fremde Agentien zu verbessern. Gruner und Lanschlagen zu diesem Zwecke das wegen seiner Einwirkung auf den Stahl bekannte Wolfram vor, wodurch sowohl die Härte, als auch die Zähigkeit desselben vermehrt wird. Reducirtes Wolframerz soll dem reinen Roheisen zugesetzt werden, welches wieder kohlend auf die entkohlte Masse wirkt, und so in den Apparat gebracht werden. In Kurzem scheint dieser Versuch in Frankreich ausgeführt werden zu sollen.

Zum Schlusse sei Fremy's Ansicht über den neuen Stahl angeführt: Derselbe erblickt in dieser Darstellungsweise eine Bestätigung seiner Theorie über die Thätigkeit mehrerer Metalloide, insbesondere des Stickstoffs bei der Stahlbildung. Um reinen, guten Stahl zu bereiten, muss man alle Metalloide aus dem Roheisen entfernen, und Eisen darstellen, selbst wenn dieses verbrannt und mit Stickstoff überladen ist, um durch Zusatz von Rohstahleisen zu diesem stickstoffhaltigen Eisen wieder Stahl zu erzeugen. In seinem Berichte über die Versuche, die er zu Saint Seure über den Bessemerstahl mit französischen Eisensorten angestellt hat, hebt er dessen Eigenschaften herror. findet ihn homogener, härter und zäher, als das Eisen und behauptet. ihn nach seiner Methode mit allen Härtegraden und von leichterer Verarbeitungsfähigkeit, als gewöhnlicher Gussstahl, herstellen zu kon-Der Bessemerstahl zeigt also eine Gesammtheit von Eigenschaften, die zugleich dem Cementstahl, dem gewöhnlichen Stahl und dem Gussstahl zukommen 1).

<sup>1)</sup> Frémy sagt bei dieser Gelegenheit in Hinsicht auf die französische Industrie: "Indessen muss ich den Fabrikanten, die mit französischem Eises Stahl bereiten wollen, bemerken, dass, wenn ihre Versuche nicht auf genauen Analysen der angewandten Eisensorten beruhen, sie sich Enttäuschungen jeglicher Art aussetzen und einem fast gewissen Misslingen ihrer Arbeiten entgegensehen können. Jede Robeisensorte erfordert ein specielles Studium: die daraus resultirende Stahlmenge hängt von ihrem Gehalt an Stickstoff. Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium ab und kann daher nur die Analyse bei dieser neuen Stahlbereitungsweise richtige Aufschlüsse und Winke geben."

Auch Th. Lange 1) giebt eine Beschreibung des Verfahrens der Bereitung von Bessemerstahl, wie es in den Atlas-Steel-Works von de Brown u. Co. in Sheffield ausgeübt wird. Die Abhandlung, auf die wir einfach verweisen, da sie im Wesentlichen mit der im Vorstehenden gegebenen Beschreibung übereinstimmt, ist mit Abbildungen der Apparate versehen. Th. Lange 2) giebt ferner einen Auszug aus dem englischen Jury-Bericht der Classe 32 der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 über den Bessemerstahl. H. Wedding 3) giebt in dem zollvereinsländischen Berichte über die Ausstellung auch (etwas mager ausgefallene) Notizen über den Bessemerstahl. Das betreffende Kapitel in dem (von Dr. Arenstein redigirten) österreichischen Ausstellungsberichte 4) ist ein wörtlicher Abdruck der im vorigen Jahre erschienenen Arbeit P. Tunners 5).

Wilson<sup>6</sup>) empfiehlt eine neue Bewegung des Bessemer-Apparates. Der Apparat ruht auf Stabeisen-, Gusseisenoder Stahlsegmenten, ähnlich wie eine Wiege, und steht damit auf einem passenden Gerüst, oder man lässt die Segmente auf Antifrictionsrollen ruhen, welche sich auf dem Fundamente befinden. Um den Kessel von seinem Inhalte zu befreien, wird er an einer Seite mittelst eines Hebels oder Flaschenzuges gehoben.

In Rive de Gier 7) geschieht das Giessen des Bessemerstahles auf folgende Weise: Die Formen sind röhrenförmig mit mehreren Abtheilungen. Man giesst den Stahl zuerst in die Hauptabtheilung, von wo er durch Oeffnungen am unteren Ende in verschiedene Nebenabtheilungen fliesst, welche nach oben geschlossen sind und nur eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Luft und Gase haben. Obgleich in der Hauptabtheilung rasch gegossen, steigt der Stahl in den Nebenabtheilungen langsam in die Höhe und liefert einen sehr dichten Guss, welcher herausgenommen wird, nachdem die zur Be-

<sup>1)</sup> Th. Lange. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1863 p. 43; Polyt. Centralbl. 1863 p. 247; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 64.

<sup>2)</sup> Th. Lange, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1863 p. 100; Dingl. Journ. CLXVIII p. 318.

<sup>3)</sup> Amtl. Bericht über die Ausstellung zu London 1862; Berlin 1863; Bd. I p. 34.

<sup>4)</sup> Oesterreich. Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862; Wien 1862 p. 44.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1862 p. 46.

<sup>6)</sup> Wilson, Mining and smelt. Magazine IV p. 168; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 440.

<sup>7)</sup> Mining and smelt. Magazine IV p. 168; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 440.

festigung der einzelnen Theile vorhandenen Riegel weggenommen worden.

Wilson<sup>1</sup>) beschreibt eine Verbesserung an dem Bessemerofen. Bei der bisher üblichen Einrichtung leiden die thönernen Düsen sehr und verstopfen sich leicht. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn der Bessemerofen die Form eines Trichters erhält, dessen unteres ausgezogenes Ende umgebogen ist, so dass bei abgestelltem Gebläse nach Art communicirender Röhren das flüssige Eisen im Innern des Ofens und in dem umgebogenen Ende gleich hoch steht. In letzteres wird nun Geblüseluft eingelassen, dadurch das Eisen zurückgedrängt und der Wind steigt in dem flüssigen Eisen im eigentlichen Ofen in die Höhe.

Roscoe<sup>2</sup>) sucht die Spectralanalyse für die Stahlindustrie praktisch anzuwenden. Das Spectrum der Flamme beim
Bessemern zeigt in einer gewissen Phase eine complicirte, aber
charakteristische Folge heller Linien und dunkler Absorptionsstreifen.
Unter den ersteren machen sich am meisten bemerklich die Natrium-,
Lithium- und Kaliumlinien, welche aber von zur Zeit nicht bestimmten
Linien begleitet sind, während unter den Absorptionsstreifen die von
Natriumdämpfen und Kohlenoxyd leicht sich erkennen lassen. Möglich, dass mit der Zeit die Spectralanalyse sich von Wichtigkeit in der
Gussstahlfabrikation erweist<sup>3</sup>).

## II. Andere Methoden der Stahlerzeugung.

J. Cazanave-Sabatier<sup>4</sup>) sucht Gussstahl direkt aus Robeisen dadurch zu erzeugen, dass er Wasserdämpfe auf einen dünnen Strom von Roheisen einwirken lässt. Dabei oxydire sich durch den Sauerstoff des Dampfes der Kohlenstoff des Roheisens, das Silicium, ein Theil des Schwefels, Phosphors u. s. w.; der Wasserstoff verbinde sich auch mit dem Kohlenstoffe, Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. Das entkohlte und gereinigte Metall fällt in untergestellte Tiegel und wird durch Umschmelzen gereinigt. Bérard<sup>5</sup>) hat sich ebenfalls

Wilson, Mechanic's Magazine, 1862, Dec. p. 384; 1863 p. 321;
 Dingl. Journ. CLXVIII p. 123 u. 436; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 304.

<sup>2)</sup> Roscoe, Philos. Magazine V p. 318; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1863 p. 155; Dingl. Journ. CLXIX p. 155.

<sup>3)</sup> Vergl. auch Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen, 1863 Nr. 9; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 269.

<sup>4)</sup> J. Cazanave-Sabatier, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1863 p. 434; Dingl. Journ. CLXX p. 233.

Bérard, Mining Journal, 1863 Nr. 1424; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 148.

mehrere Verbesserungen in der Erzeugung von Eisen und Stahl direkt aus den Erzen patentiren lassen. Er leitet nämlich durch das in einem Flammofen geschmolzene Metall Dampf, atmosphärische Luft oder anderes Gas und bringt auf diese Weise, je nach Bedarf, eine oxydirende oder reducirende Einwirkung hervor. Um das Metall wieder zu kohlen, wendet er kohlige Gase oder fein zertheilte Holzkohle an.

Fr. Henckel1) berichtet über die Fortschritte der deutschen Gussstahlfabrikation, die sich hauptsächlich in zwei Richtungen, in der Erzeugung grösserer Gussstahlmassen und in der Stahlgiesserei in Erdformen (Stahlfaconguss anstatt des Schalengusses), letzteres eine Erfindung von J. Mayer in Bochum, äussern. Frühere Versuche mit Erdformen scheiterten an der Schwierigkeit eines der hohen Temperatur des flüssigen Stahls widerstehenden und gleichzeitig der Contraktion des gegossenen Stücks nachgebenden Materials. Namentlich ist dieser Stahlfaçonguss für den Eisenbahndienst wichtig geworden: für Bandagen und Räder, für Lokomotiven und Eisen-Während Krupp die Bandagen aus einem in Coquillen gegossenen Stahlblock herstellt, giesst sie der Bochumer Verein in feuerfester Masse, die Geheimniss ist, gleich in Ringform mit Spurkranz in doppelter Stärke und walzt dann kräftig aus. Unter Walzen oder der Hasswell'schen hydraulischen Schmiedepresse wird das Material besser und gleichförmiger durchgearbeitet, als unter dem Weichen gleich die Methoden der Fabrikation von solchen Bandagen bei Krupp und dem Bochumer Verein wesentlich ab, so ist das Produkt doch von gleicher ausgezeichneter Qualität. Dabei sind aber weder der Coquillen - noch Erdformguss, die gewaltsame oder rationelle Bearbeitung als Hauptfaktoren für die Güte des Gussstahls anzusehen, sondern hauptsächlich eine gute Stahlmischung und dichter Guss, und hierin haben es beide Etablissements zu grosser Vollkommenheit gebracht.

Lamiable 2) liess sich Verbesserungen beim Cementiren des Eisens (für England) patentiren. Der Patentträger bringt Brucheisenstücke in ein mit Sägespänen gefülltes plattes eisernes Gefäss, welches mit Thon lutirt ist, und erhitzt dasselbe mässig länger oder kürzer, je nach der Stärke der angewandten Stücke. Der erhaltene Stahl wird in einem verschlossenen eisernen Tiegel unter einer Decke frischer Sägespäne geschmolzen und je nach den Umständen in erhitzte eiserne Formen gegossen.

<sup>1)</sup> Fr. Henckel, Dingl. Journ. CLXVIII p. 208; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 304.

<sup>2)</sup> Lamiable, Mining and smelt. magazine III p. 173; Berg- und hüttenm. Zeit. 1863 p. 256.

Le Guen 1) hat in den Arsenalen zu Brest Versuche mit Wolframeisen?) angestellt, welche folgende Resultate ergeben Eine Mischung aus altem und neuem Gusseisen erhält durch einen bis zwei Procent betragenden Zusatz von Wolfram eine grössere Festigkeit und Elasticität. Bei einem Versuch, wo neues englisches Gusseisen von Yféra-Anth mit dem gleichen Gewicht alten, gebrauchten rothfleckigen Eisens zusammengeschmolzen und mit französischem Wolfram versetzt wurde, vermehrte sich die Festigkeit per Quadratcentimenter um 44,4 Kilogr.; bei einem andern Versuch, wobei ein Drittel desselben englischen Eisens mit zwei Dritteln Fragmenten von Kanonen und mit deutschem Wolfram vereinigt wurden, um 67,9 Kilogr. Einer zweiten Schmelzung unterworfen, behielten die Wolframeisenproben ihr Uebergewicht über die gewöhnlichen Sorten; bei der eben erwähnten ersten Probe betrug das Mehr der Festigkeit noch 26,2 Kilogr., bei der zweiten Probe 69,15 Kilogr. Bei dem Wolframeisen aus französischem Wolfram ist die Festigkeit sonach durch eine zweite Schmelzung gegen die erste vermindert worden, während der deutsche Wolfram sich in seiner Wirkung gleich geblieben ist. Auch nach einer dritten Schmelzung war das Verhältniss der Festigkeit der Sorten wieder auf dieselbe Weise vertheilt.

Zur Herstellung des Wolframeisens genügt es, das pulverisirte Mineral in das flüssige Metall zu bringen; die Reduction geschieht daselbst auf Kosten des Kohlenstoffs des Eisens. Der französische Wolfram muss seines Gehaltes an Schwefel und Arsen wegen vorher geröstet werden.

## III. Constitution und Zusammensetzung des Stahles.

H. Caron 3) hat seine Untersuchungen über den Stahl 4) fortgesetzt. Karsten hatte beobachtet, dass bei der Behandlung von nicht gehärtetem Stahl mit Säuren eine graphitartige Materie zurückblieb, welche er zwar nicht rein erhalten konnte, der er aber die Formel FeC<sub>6</sub> beilegte; gehärteter Stahl lieferte dieses Eisencarburet nicht. Berthier, welcher den Gussstahl mit Jod behandelte, aber dabei nicht völlig löste, erhielt eine aus gleichen Aequivalenten von Eisen

4) Jahresbericht 1860 p. 77; 1861 p. 60.

Le Guen, Compt. rend. LVI p. 593; Dingl. Journ. CLXVIII
 p. 281; Polyt. Centralbl. 1863 p. 903; Répert. de chim. appl. 1863 p. 300;
 Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 303.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1858 p. 40; 1859 p. 130; 1860 p. 84; 1861 p. 145.

<sup>3)</sup> H. Caron, Compt. 1end. LVI p. 43 u. 211; Bullet. de la société chimique 1863 p. 122, 219—228; Répert. de chim. appl. 1863 p. 64, 98, 130 u. 295; Dingl. Journ. CLXVIII p. 36; Polyt. Centralbl. 1863 p. 533.

und Kohlenstoff bestehende Verbindung. Die zahlreichen Stahlanalysen, welche der Verf. ausgeführt hat, bestätigen jedoch die Beobachtungen der beiden Chemiker nicht; der Verf. fand im Gegentheil, dass das ungelöst bleibende Kohlenstoffeisen von schwankender Zusammensetzung ist, welche letztere nicht allein von der Qualität des Stahls und der Natur des Lösungsmittels, sondern auch von der Gestalt und den Dimensionen der zu untersuchenden Stahlprobe abhängig ist. Er hält den Ruckstand nur für ein Gemenge von Kohlenstoff und Eisen und nimmt an, dass das Eisen von dem Kohlenstoff umbüllt und vor der Einwirkung der Säure geschützt wird. Die vom Verf. ausgeführten und im Folgenden beschriebenen Versuche über den Stahl liefern neues Material zur Beurtheilung der Form, in welcher der Kohlenstoff im Stahl enthalten ist.

Der Verf. nahm Stahl in drei verschiedenen Zuständen, nämlich solchen wie er aus den Cementationskästen kommt, zweitens Stahl, der einer längeren Bearbeitung mit dem Hammer unterworfen worden war, und endlich gehärteten Stahl. Von diesen drei Proben behandelte er je 500 Grm. mit der gleichen Menge einer concentrirten Salzsäure in der Wärme; er beobachtete dabei, dass die graphitähnliche Substanz nicht in derselben Menge austrat, dass sie bei dem gehärteten Stahl sogar fast verschwindend klein war. Er goss sodann die Flüssigkeit mit dem suspendirten graphitartigen Körper von dem rückständigen Metall ab, sammelte das suspendirte Pulver, trocknete es, verbrannte nach dem Wägen den Kohlenstoff, reducirte das oxydirte Eisen wieder durch Wasserstoff, bestimmte durch nunmehrige Wägung das Gewicht des Kohlenstoffs, entfernte durch Salzsäure das Eisen, und erhielt hierauf direkt das Gewicht der vorhandenen Kieselsäure und durch Differenz das des Eisens.

Auf 100 Th. gelösten Stahl erhielt der Verf. folgende Mengen der erwähnten Substanzen:

	Cementstahl	Čementstahl, gehämmert	Cementstahl gehärtet
Kohlenstoff	0,825	0,560	Spuren
Eisen	0,557	0,445	Spuren
Kieselsäure	0,242	0,238	0,240
	1,624	1,243	0,240

Der Effect, welcher durch das Härten des Stahls vollständig erreicht worden ist, ist es nur theilweise durch das Hämmern geworden, so dass die Eigenschaften des Stahls in dem Verhältniss zuzunehmen scheinen, in welchem sich die Menge des mit dem Eisen innig verbundenen Kohlenstoffs vermehrt. Der Verf. erwähnt hierbei, dass man allgemein annimmt, je beträchtlicher die Menge des durch Säuren abgeschiedenen Kohlenstoffs, desto weniger innig sei die Vereinigung desselben mit dem Metall.

Der Verf. hat auf gleiche Weise verschiedene Stahlsorten und besonders mehr oder weniger gehämmerten Stahl geprüft, und zieht aus den erhaltenen Resultaten die Schlüsse, dass in gleichem Maasse, wie der Stahl durch das Gerben verbessert wird, die Menge des Kohlenstoffs, welcher durch die Säure abgeschieden wird, sich vermindert, und dass unter gleichen äusseren Verhältnissen der gewalzte Stahl mehr Kohlenstoff hinterlässt als der gehämmerte (wie denn auch bekanntlich der Stahl durch das Hämmern mehr verbessert wird wie durch das Walzen). Durch Analysiren von ausgeglühtem Stahl fand der Verf., dass die Warme auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Stahls die entgegengesetzte Wirkung wie Hämmern und Härten zeigt. Der Gehalt an unlöslichem Kohlenstoff vermehrte sich direkt proportional der Zeit, während welcher der Stahl der Hitze ausgesetzt war; durch Hämmern oder Ablöschen wurde er wieder ver-Der Verf. beobachtete bei dem weissen Gusseisen, welches Karsten mit Recht dem abgelöschten gehärteten Stahl vergleicht, die gleichen Beziehungen zwischen dem Quantum des freien Kohlenstoffs und der Dauer des Ausglühens. Die Wirkung ist niemuls vollständig; selbst nach fünfzehntägigem Ausglühen fanden sich noch immer kleine Mengen gebundenen Kohlenstoffs vor. Diese Affinität des Kohlenstoffs zum Eisen wird aber nicht allein durch die Wärme, sondern auch durch Körper, welche dem Stahl und seiner Constitution gegenüber als fremd, unähnlich, betrachtet werden müssen, bedeutend verändert, wie Untersuchungen beweisen, welche der Verf. bald zu veröffentlichen gedenkt.

Um darzuthun, dass das Härten des Stahls eine ähnliche Wirkung auf das Metall hervorbringt, wie der Schlag eines Hammers, welche Analogie die obigen Analysen wahrscheinlich gemacht hatten, hat der Verf. ferner verschiedene Versuchsreihen über die Veränderung der Dimensionen, des Volumens und specifischen Gewichts des Stahls beim Härten angestellt. Er nahm eine Stange von gutem Stahl, erhitzte sie bis zur geeigneten Temperatur und löschte sie rasch in kaltem Wasser ab. Die hierbei beobachteten Dimensionen waren folgende:

	Vor dem Erhitzen	In der Rothglut	Nach dem Ablöschen
	20,00	20,32	19,95
Dimensionen in Centimet.	1,00	1,03 1,03	1,01 1,01
Volumen in Centimet.	20,000	21,557	20,351

Durch das Ablöschen wurde demnach das Volumen des glühenden Stahls von 21,557 Kubikcent. auf 20,351 Kubikcent. vermindert; die Moleküle müssen daher eine rasche Bewegung gegen einander machen, wie bei dem Schlag des Hammers, wodurch die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Eisen bewirkt wird, nachdem durch die Erwärmung das Metall ausgedehnt worden ist und die Moleküle desselben die zur chemischen Action nöthige Beweglichkeit erhalten haben.

Ungeachtet eine solche, durch einen Schlag vor sich gehende chemische Verbindung an sich nicht unwahrscheinlich ist und auch nicht vereinzelt dasteht, hat doch der Verf. versucht, dieselbe durch das Experiment noch zu begründen. Er fand, dass, wenn eine Eisenstange zum lebhaften Rothglühen erhitzt, dann tüchtig mit dem Hammer auf einem mit Kohlenpulver bedeckten Ambos bearbeitet und hierauf in kaltem Wasser abgelöscht wurde, alsdann das Eisen an einzelnen Stellen oberflächlich in Stahl übergegangen war und von der Feile nicht mehr angegriffen wurde; dass dagegen eine gleiche Eisenstange, welche nach dem Erhitzen zwischen Kohlenpulver abgekühlt wurde, nach dem ebenso wie vorhin ausgeführten Härten keine Spur von Stahlbildung zeigte. Es ist leicht einzusehen, fährt der Verf. fort, warum durch das Hämmern keine so vollkommene Verbindung hervorgebracht wird, wie durch das Ablöschen. Bei dem Hämmern werden die Moleküle nur in einer Richtung einander genähert, während bei dem Ablöschen die Annäherung in jeder Richtung hin erfolgt; ferner wirkt die während des Hämmerns in dem Metall verbleibende Wärme der Vereinigung immer wieder entgegen, während bei dem Ablöschen das Metall vollkommen abgekühlt wird, so dass eine Reaktion nicht mehr möglich ist und die geschehene Vereinigung nur durch eine neue Erwärmung aufgehoben werden kann.

Ist in der That die Hypothese des Verf., dass die bei dem Ablöschen eintretende Abkühlung ähnlich dem Stoss des Hammers wirkt, gerechtfertigt, so muss durch eine je rascher erfolgende Erkältung eine um so beträchtlichere Kraftäusserung geschehen und der Stahl eine um so grössere Härte, Sprödigkeit und Formveränderung zeigen. Der Verf. hat in dieser Hinsicht mehrfache Versuche ausgeführt, indem er den Stahl in den verschiedensten Flüssigkeiten und Lösungen ablöschte; er theilt indessen nur die folgenden Resultate mit, die er bei Anwendung von Wasser von verschiedener Temperatur und bei Benutzung von Dextrinlösung und Alkohol erhalten hat.

; ;	Wasser	Wasser	Wasser und 10 Proc. Dextrin	Alkohol von
Temperatur der Flüssigkeit vor dem Ablöschen	100	500	100	100
Temperatur nach dem Ab- löschen	220	610	230	30.50
Dauer der Abkühlung des Metalls Qualität der Härte	4,7" gut	11,3" schwach	13,2" sehr	21,7" nicht gehärtet
Verminderung der Länge der Barren nach zehnmaligem Ablöschen	1 / , 26	1/147	1/172	unmerkl.

Der Grad der Härte, Sprödigkeit, sowie der übrigen durch das Ablöschen hervorgebrachten Eigenschaften scheint umgekehrt proportional dem Quadrat der Abkühlungszeit zu sein; die letztere hängt von der Temperatur, der Dichte, der specifischen Wärme, der Leitungsfähigkeit und vielleicht auch von der Beweglichkeit der angewendeten Flüssigkeit ab.

Nach Réaumur und Rinmann wird das Volumen des Stahls beim Härten um <sup>1</sup>/<sub>48</sub> vergrössert; Karsten bestreitet dagegen, dass alle Stahlsorten bei jenem Process ihr Volumen vermehren und ihr specifisches Gewicht vermindern. Der Verf. hat zur Lösung dieser Frage mehrere Versuche angestellt; er erhitzte den Stahl, damit derselbe vor der Oxydation geschützt sei und seine Gestalt bewahre, in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Thonröhre und wiederholte den Process des Ablöschens bei derselben Probe, um die Veränderungen möglichst gross und deutlich sichtbar zu machen. Er fand folgende Werthe für die Dimensionen der Stahlstange in Centimetern:

Vor dem Ablöschen	Nach 10mali- gem Ablöschen	Nach 20mali- gem Ablöschen	Nach 30mali- gem Ablöschen
20,00	19,50	18,64	17,97
0,94	0,96	0,97	1,00
0,93	0,96	0,97	1,00

Der 20 Centimeter lange Barren verkürzt sich demnach nach dreiseigmaligem Ablöschen um 2 Centim. oder  $^{1}/_{10}$  seiner Länge; dabei nahm das specifische Gewicht der Probe von 7,818 bis auf 7,743 ab. Es vermehrte sieh daher das Volumen, wie auch die direkte Messung ergab. Der Verf. erwähnt hierbei, dass die Kanten des Barrens bei diesem Versuch ihre Schärfe bewahrt hatten, und dass es unmöglich sei, die Reduktion der Länge einer wiederholten Oxydation zuzuschreiben. Der Verf. wiederholte diese Versuche mit einer grossen Zahl von Barren aus gutem Stahl (nur Stahl von guter Qualität hält das öftere Ablöschen aus, ohne zu zerreissen) und erhielt dabei immer dasselbe Resultat, so dass er den allgemeinen Schluss ziehen durfte, der Stahl in Barren vermindert bei dem Ablöschen und Härten seine Länge, vergrössert aber seine Breite und Höhe in der Art, dass sein specifisches Gewicht geringer wird.

Der Verf. wurde jedoch durch den Ausspruch Karsten's, sowie durch die verschiedenen Resultate seiner eigenen Analysen von verschiedenen Stahlsorten veranlasst, die Untersuchungen fortzusetzen. Stahlbarren, welche auf der Ziehbank gestreckt, und solche, die aus deutschen Stahlplatten sowohl der Länge als der Breite nach geschnitten worden waren, zeigten folgende Dimensionen:

Runder gez	ogener Stahl	Barren aus Stahlplatten		
vor dem Ab- löschen	nach 10maligem Ablöschen	vor dem Ab- löschen	nach 10maligem Ablöschen	
20,05	19,98	20,00	20,45	
1,16	1,16	1,51 3,70	1,51 3,70	

Der Verf. schliesst nun aus seinen Untersuchungen, dass durch den Process des Härtens 1) der Stahl, welcher mittelst des Hammers zu Barren ausgestreckt wurde, eine Verkürzung im Sinne jener Streckung erfährt; 2) der runde, auf gewöhnliche Weise erst zum Theil mit dem Hammer geformte, dann aber auf der Ziehbank gestreckte Stahl kaum seine Länge vermindert; 3) die aus Stahlplatten der Länge oder der Breite nach geschnittenen Barren sich verlängern; 4) das specifische Gewicht sich in allen Fällen vermindert. Die Dimensionen einer Stahlstange können also durch das Ablöschen verändert werden, und zwar verschieden stark, je nach der Art der vorhergegangenen Bearbeitung des Metalls. Man erklärt sich hiernach leicht, warum kleine Gegenstände aus Stahl, wie Feilen, bei dem Här-

ten oft ihre Form verändern; es genügt hierzu, dass die Bearbeitung mit dem Hammer nicht ganz gleichmässig auf allen Seiten gewesen ist.

Zu vorstehenden Versuchen Caron's bemerkt Ch. Sainte-Claire Deville 1), dass dieselben vollkommen mit den Versuchen und Ansichten über die durch eine rasche Abkühlung bewirkten Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper übereinstimmen, welche er früher unternommen, beziehentlich ausgesprochen habe. Der Verf. theilt die verschiedenen Substanzen hiernach in zwei Abtheilungen; die Stoffe der einen, wie Schwefel. Selen, Silicium, sind überschmelzbar und nehmen nach dem raschen Abkültlen eine glasartige oder amorphe Structur an, während die der andern Abtheilung, wie Blei, Zinn, Wismuth und wahrscheinlich alle Metalle, sowohl nach dem langsamen wie nach dem raschen Abkühlen denselben Molekularzustand und eine ziemlich constante Dichte zeigen. Betrachtet man nun den Kohlenstoff als der ersten, das Eisen als der zweiten Abtheilung angehörend, so kann man annehmen, dass der Kohlenstoff bei der raschen Abkühlung des Ablöschens überschmolzen bleibt und diese Eigenthümlichkeit dem mit ihm verbundenen Eisen mittheilt, in analoger Weise, wie bei den Silicaten die Kieselsäure diesen Zustand auf die Metalloxyde überträgt. Man erhält auf diese Weise Stahl, der hart, spröde, weniger dicht als der weiche Stahl und vollständig löslich in Säuren ist, während beim langsamen Abkühlen beide Theile gesondert krystallisiren, die Masse ein Maximum der Dichte zeigt und beim Behandeln mit Säure eine graphitartige Materie hinterlässt. Der Verf. vergleicht den gehärteten Stahl mit Glas, welches sich beim Erhitzen entglast, sowie mit abgelöschtem Schwefel. welcher beim Erhitzen bis zu einer Temperatur unter 1000 in octaedrischen Schwefel übergeht. Bei der raschen Abkühlung wird eine abnorme Menge Wärme in dem Körper zurück gehalten, welche beim langsamen Abkühlen ausstrahlt, und der Verf. bezeichnet mit Ueberschmelzung (surfusion) den Zustand eines Körpers, in welchem der letztere eine abnorme Quantität Wärme in sich zurück hält und seine Moleküle sich mehr oder weniger im labilen Gleichgewicht befinden. Während für die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels durch das Experiment die verschiedenen Mengen latenter Wärme nachgewiesen sind und das Freiwerden von Wärme beim Uebergang des weichen und unlöslichen Schwefels in octaedrischen Schwefel beobachtet worden ist, mangelt freilich für den Stahl der Deduction die völlige Schärfe, weil man nur indirect Schlüsse aus der Dichte und der Wärme-

<sup>1)</sup> Ch. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. LVI p. 325; Chem. Centralbl. 1863 p. 550: Dingl. Journ. CLXVIII p. 124; Polyt. Centralbl. 1863 p. 827; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 304.

capacität zu ziehen vermag. Der Verf. nimmt schliesslich auch für den Stickstoff als eine die Stahlbildung bewirkende Substanz die eben für den Kohlenstoff angeführte Eigenschaft in Anspruch.

C. Rammelsberg 1), theilt seine Ansichten über einen Stickstoffgehalt des Roheisens mit. Was den Stahl anbelangt. so hat bekanntlich Fremy?) die Behauptung aufgestellt, dass bei der Bildung des Cementstahls das Stabeisen Kohlenstoff und Stickstoff anfnehme, dass der Stabl diesen Stickstoff beim Glühen in Wasserstoff in der Form von Ammoniak verliere und dadurch zu Stabeisen werde. dass die Rückstände, welche Stahl beim Behandeln mit Säuren oder mit Kupferchlorid giebt, stickstoffhaltig seien, und dass schon sehr geringe Mengen Stickstoff die Stahlbildung hervorrusen, wie denn Bouis 3) in einem Gussstahle angeblich 1/500000 Stickstoff bestimmt haben will. (Auch Boussing ault 4) hat sich als Vertheidiger von Frem v's Behauptungen erklärt und giebt an, im Gussstahle seien 7/100000 eines Proc. an Stickstoff enthalten.) Aber der Stickstoffgehalt in den Eisenarten ist schon vor länger als 20 Jahren von Schafhäutl<sup>5</sup>) in München behauptet worden, welcher sagt, dass manches Roheisen mit Kali Ammoniak entwickele, dass der beste/englische Gusstahl 0,18 Proc. Stickstoff enthalte, dass die Rückstände vom Auflösen des Eisens in Säuren stickstoffhaltig seien. Obwohl nun später Marchand 6) durch eine Reihe von Versuchen zu dem Schlusse gelangt war, ein Stickstoffgehalt sei im Roheisen und Stahl nicht mit Sicherheit anzunehmen, auch die Rückstände beim Auflösen derselben frei von Stickstoff gefunden batte, so bat doch Fremy neuerlich seine Behauptungen auch für das Roheisen geltend zu machen gesucht und sogar die kühne Hypothese aufgestellt, Roheisen und Stahl seien Verbindungen von Eisen mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicale, dessen Zusammensetzung durch Substitution verändert werden könne und dessen Zersetzungsprodukte beim Auflösen dieser Stoffe in Säuren zum Vorschein kommen.

Es scheint, dass Fremy's Ideen durch die interessanten Versuche Wöhler's und Deville's, nach welchen Bor, Kiesel und

<sup>1)</sup> C. Rammelsberg, Monatsberichte der Berliner Akademie 1862 p. 692; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 277; Dingl. Journ. CLXVIII p. 127; Berg- u. hüttenm, Zeit. 1863 p. 304; Polyt Centralbl. 1863 p. 809; Polyt. Notizbl. 1863 p. 171; Chem. Centralbl. 1863 p. 218; Répert. de chim. appl. 1863 p. 298.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 59; 1856 p. 62.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1861 p. 72.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 72.

<sup>5)</sup> Schafhäutl, Journ. f. prakt. Chemie XIX p. 159.

<sup>6)</sup> Marchand, Journ, f. prakt Chemie XLIX p 351; Annal, der Chemie u. Pharm. LXXVI p. 245.

Titan sich in der Hitze mit dem Stickstoffe der Luft direct verbinden. eine Stütze erhalten könnten. Findet sich doch Cyankalium im Eisenhohofen, ist die kupferrothe krystallisirte Substanz, welche man mit Wollaston lange für Titan hielt, doch nach Wöhler ein Cyan-Stickstofftitan, und hat noch neuerlich H. Rose in der Kieselsäure der Hohöfen 0,1 Proc. Stickstoff nachgewiesen, so dass Caron glaubt, wenn Roheisen Stickstoff enthalte, so sei dieser an Kiesel oder Titan Allein Eisen nimmt an sich in der Hitze keinen Stickstoff auf: die Versuche von Berthollet, Thénard, Savart, Dupretz, Buff und Fremy scheinen nur zu beweisen, dass Eisen beim Erhitzen in Ammoniak bei einer gewissen Temperatur sich mit Stickstoff verbinden kann, und dass nur die Methode des Letzteren. Rothglühen von Eisenchlorür in Ammoniak, ein wirkliches Stickstoff-Insbesondere aber ist in Betracht zu ziehen, dass die eisen liefert. Bedingungen bei der Darstellung von Roheisen und Stahl ganz andere sind, als die oben erwähnten; dass es sich dabei weder um ein Eisensalz noch um Ammoniak handelt.

. In Frankreich hat sich Gruner<sup>1</sup>) mehrfach gegen Frem y ausgesprochen und aus praktischen Gründen des Letzteren Behauptung, Roheisen enthalte noch mehr Stickstoff, als der daraus gepuddelte Stahl, widerlegt. Es mag unerörtert bleiben, ob so ungemein kleine Mengen Stickstoff, wie namentlich die späteren Versuche Fremy's u. A. in den Eisensorten ergeben, auf die Beschaffenheit derselben von irgend welchem Einflusse sind. Dagegen schien es dem Verf. wichtig. dasjenige Roheisen auf einen Gehalt an Stickstoff zu prüfen, aus welchem der sogenannte Rohstahl dargestellt wird. Es ist dies diejenige Art des weissen Roheisens, welche man Spiegeleisen zu nennen pflegt, und welche aus Spatheisenstein mit Holzkohlen erblasen wird. liess mehrere Pfunde desselben in verdünnter Schwefelsäure auflösen und sowohl die Auflösung als den kohligen Rückstand auf Stickstoff Aus jener wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskrystallisirt, die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. durch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein der daraus berechnete Stickstoff beträgt 0,002 eines Proc. oder 1/80000 des Eisens, und diese geringe Menge für wesentlich zu halten, streitet wohl gegen alle Wahrscheinlichkeit. Nach Fremy ist aber der Rückstand stickstoffhaltig; allein weder durch Erhitzen mit Kalilauge noch mit Natronkalk gab der aus Spiegeleisen erhaltene Ammoniak; aber er erhielt auch kein Titan. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roh-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1861 p. 66.

eisen mit Hülfe eines elektrischen Stromes nach Weyl's 1) Methode erhalten wird, gab ein negatives Resultat. Lässt man aber solche Rückstände einige Tage an der Luft liegen, so entwickeln sie beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak, welches sie offenbar aus der Luft absorbiren. Wie leicht das Ammonjak von porösen Körpern absorbirt wird, ist allgemein bekannt. Kohle, natürliches und künstliches Eisenoxyd und andere Körper besitzen diese Eigenschaft, und die alte Beobachtung von Austin, Chevallier und Berzelius, dass feuchte Eisenfeile an der Luft Ammoniak bildet, und dass der Eisenrost solches enthält, ist vielleicht nicht aus einer Wasserzersetzung, sondern lediglich aus der Absorption des in der Luft enthaltenen Ammoniaks zu erklären. Der Verf. liess zerkleinertes Spiegeleisen mit Wasser abspülen und mit Kalilauge erhitzen, erhielt aber kein Ammo-Hatte das Eisen aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte nun eine merkliche Menge Ammoniak erhalten werden. Wenn hiernach gerade in demjenigen Roheisen, welches vor allem anderen zur Stahlbildung geeignet ist, kein wesentlicher Gehalt an Stickstoff sich nachweisen lässt, wenn andererseits die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak von Eisen und anderen Körpern aus der Luft aufgenommen wird, in Betracht gezogen wird, so darf man wohl nicht glauben, dass Fremy's Ideen auf die Metallurgie des Eisens von Einfluss sein und die Theorie der Cementstahlbildung modificiren können.

Die von Sobrero<sup>2</sup>) (in Turin) ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Stahles, welche im vorigen Jahresberichte<sup>3</sup>) bereits kurz erwähnt wurden, sind folgende: S. giebt, wie die meisten Metallurgen, zu, dass bei der Stahlbildung gewisse Stickstoffverbindungen als Träger des Kohlenstoffs auftreten, allein er betrachtet es keineswegs als erwiesen, dass der Stickstoff ein unumgänglich nothwendiges Element im Stahl bilde. Diese Ansicht ist auch bis jetzt noch die allgemeinste; allein Sobrero geht noch weiter. Er behauptet, dass ein Stahl nur gut sein und wiederholte Hitzen aushalten könne, wenn er irgend ein schwer reducirbares Metalloxyd enthielte, welches fähig wäre, sich in der Stahlmasse aufzulösen, ähnlich wie das Kupferoxydul im Kupfer; er schreibt diese Eigenschaft den Oxyden des Mangans, des Titans und des Wolframs zu, deren günstige Einwirkungen auf den Stahl ja auch in den letzten Jahren mehrfach gepriesen sind.

S. ist zu dieser Ansicht durch die Beobachtung gekommen, dass

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 9.

<sup>2)</sup> Sobrero, Revue universelle, 7. année p. 594; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 413.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 74.

dieselben Erze, auf dieselbe Weise behandelt, in Schweden halbirtes Eisen liefern, während sie in Savoyen nur graues Eisen erzeugen. erklärt diese Erscheinung durch die Anwesenheit von Zink in den bebetreffenden schwedischen Erzen, in Folge dessen, durch die Verflüchtigung des Zinks, eine beständige Bewegung in dem flüssigen Eisen erzeugt wird; diese Bewegung verhindert den Kohlenstoff, sich vom Eisen zu trennen, selbst bei sehr allmäliger Erkaltung und das Eisen ist weiss. Ebenso geben manganhaltige Erze ein weisses Eisen, während dieselben Erze ohne Mangan graues liefern. Nach Analogie des früheren Falles schliesst der Verf., dass bei dem manganhaltigen Eisen eine ähnliche Agitation stattfindet, indem das Manganoxyd zu Manganoxydul reducirt wird und dieses sich vermöge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff fortwährend wieder oxydirt. Diese Theorie kann in gleicher Weise auf den Stahl angewandt werden, welcher ja nichts weiter ist, als ein gereinigtes Roheisen mit einer geringeren Menge Kohlenstoff, wenigstens der natürliche Stahl und der-Gussstahl.

Was den aus schwedischem Eisen dargestellten Cementstahl betrifft, so enthält er das Mangan nicht mehr im oxydirten, sondern im metallischen Zustande. Nach Sobrero ist das Agens sowohl bei der Reduction, als auch bei der Cementation der Kohlenwasserstoff, welcher sich durch die Einwirkung überschüssigen Kohlenstoffs auf das in der Kohle und in der Luft enthaltene Wasser bildet. Man weiss in der That, dass der Kohlenwasserstoff, durch Wärme allein nicht zerlegbar, leicht durch einen Körper zersetzt wird, welcher zu einem seiner Elemente Verwandtschaft besitzt, und hier findet eine Verwandtschaft des Wasserstoffs für den Sauerstoff und des Kohlenstoffs zum Eisen statt. Demnach hängt die Gleichartigkeit des cementirten Stahls von der des manganhaltigen Eisens ab, und dies erklärt die Vorzüglichkeit des aus sohwedischem Eisen erzeugten Stahls vor den aus dem ähnlichen steyerischen und pyrenäischen Eisen dargestellten. Die Abwesenheit des Manganoxyds im Cementstahl ist, nach dem Verf., die Ursache, dass er nicht fähig ist, wie der natürliche und der Gussstabl, mehrere Hitzen hinter einander auszuhalten. Im Falle das Eisen kein Manganoxyd enthält, hält der Autor die Anwendung von Cyanverbindungen zur Cementation für zweckmässig. Er bemerkt, dass die zur Bildung metallischer Stickstoffverbindungen günstigste Temperatur die dunkle Rothgluth sei, bei welcher die Action des Kohlenstoffs gleich Null ist. Wenn die Temperatur steigt, so zersetzt sich die Stickstoffverbindung und der Kohlenstoff tritt aus Eisen. Demnach zersetzt sich in den Cementationskästen das Cyan anfänglich unter Bildung von Stickstoffeisen, hernach, wenn die Temperatur die dunkle Rothgluth übersteigt, tritt der Kohlenstoff an die Stelle des

Stickstoffs, welcher nur die Rolle eines vorbereitenden Agens gespielt hat. Diese Betrachtungen sind bemerkenswerth und stellen diese so oft berührte Frage über die Constitution des Roheisens, Schmiedeeisens und Stahls unter einem neuen Gesichtspunkte dar. Um die obigen Behauptungen zu begründen, müsste bewiesen werden, dass alle guten Stahlsorten Mangan enthalten und dass der natürliche Stahl und Gussstahl es als Oxyd enthalten. Das erstere hat man schon in den meisten Fällen erwiesen. Was das zweite betrifft, so glaubt der Verf., dass die constanten Verluste, welche man beim Behandeln des Eisens oder Stahls mit Wasserstoff erhält, auf die Gegenwart von Sauerstoff im Eisen hindeuten.

A. von Waltenhofen 1) hat ein neues Verfahren der Bestimmung des Härtegrades der Stahlsorten ermittelt, welches mit der Ermittelung der Coërcitivkraft auf elektromagnetischem Wege zusammenfällt. Die Inductionscoëfficienten des glasharten Wolframstahles als Einheit angenommen, ergeben sich folgende Coërcitivkräfte oder Härtegrade:

Stahlsorte.	Inductionscoëfficient.	Coërcitivkraft u, Härtegrad.
Wolframstahl, glasharter	1,000	100
Gussstahl, "	1,068	94
Huntsman-Stahl, "	1,287	78
Mangan-Stahl "	1,336	75
Engl. Rundstahl, "	1,423	70
Fischer-Stahl "	1,535	65
Sonnenstahl "	1,634	61
Gussstahl, gelb angelassen	2,215	45
Engl. Rundstahl "	3,002	33
Gussstahl, blau angelassen	3,780	26
Engl. Rundstahl, nicht gehärtet	4,005	25
Engl. Stahldraht, " "	5,564	. 18

Später beschreibt v. Waltenhofen<sup>2</sup>) den zu den elektromagnetischen Stahlproben angewendeten Apparat.

## Silber.

V. A. Steinbeck<sup>3</sup>) hat Untersuchungen über die Veränderungen angestellt, welche der Mansfelder Kupferstein beim Rösten zum Zweck der Entsilberung nach Ziervogel's Verfahren<sup>4</sup>) erleidet.

2) Dingl. Journ. CLXX p. 346.

4) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 36; 1861 p. 76.

<sup>1)</sup> A. von Waltenhofen, Dingl. Journ. CLXX p. 201.

<sup>3)</sup> V. A. Steinbeck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 87-41.

- 1. Geschichtliches über die Mansfelder Entsilberungsprocesse. —
  1831/32 wurde der bisher übliche Saigerprocess der silberhaltigen
  Schwarzkupfer durch die seit 1825 versuchsweise angewandte Amalgamation der Kupfersteine ersetzt und bis 1845 betrieben, wo dann
  1846 sowohl die Amalgamation als auch Augustin's Entsilberungsmethode, 1847 und 1848 Augustin's und Ziervogel's Extraktion und seit 1849 letztere allein zur Anwendung kam. Diese hat in
  neuester Zeit den höchsten Grad der Vollkommenheit in der Entsilberung erreicht. Während das debitirte Garkupfer im Jahre 1849
  im Zollcentner 0,0504 Pfund Silber enthielt, so ging dieser Gehalt im
  Jahre 1861 auf 0,0215 Pfund herab.
  - 2. Ueber die Ofenconstruction, technische Behandlung der Röstmasse und Probenahme während des Processes. Die Röstung geschieht auf Gottesbelohnungshütte in den bekannten Mansfelder Doppelöfen 1) mit Posten von 497 Pfund Kupfersteinrohmehl, 55 Pfund reichen Laugrückständen, 4 Pfund Silberkrätze und 50 Pfund ausgelaugten Röstknoten mit zusammen 83,10 Proc. Schwefelmetallen und 16,89 Proc. oxydirten Metallen. Eine Probe (Probe I.) dieser rohen Beschickung enthält ohne Berücksichtigung ihres Sauerstoffgehaltes:

Schwefel	19,326 Proc
Kupfer	58,006 "
Eisen	9,182 "
Blei .	2,480 "
Silber	0,2856
Zink	4,312
Mangan	0,1527 "
Nickel	0,4395 "
Kobalt	0,836
Unlösl. Rückstand	1,084

oder mit Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes:

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1861 p. 457.

٠	∹
•	•
	ø
2	×
۰	į
•	ğ
_	8
٤	_

Zu         Zu Schwefelmetallen         16,89 Proc.           verbunden         Proc.         Formel.         rerbunden           mit Schwefel.         Proc.         Formel.         mit Sauerstoff.           12,186         60,395         Cu <sub>2</sub> S         2,476           4,361         11,992         FeS         0,665           0,388         2,379         PbS         0,665           1,763         5,347         ZnS         0,179           0,0737         0,2007         MnS         0,179           0,198         0,563         NiS         0,009           0,378         1,068         CoS         0,038								
sind enthalten:         verbunden .         rerbunden .         verbunden .         verbunden .           48,209         12,186         60,395         Cu <sub>2</sub> S         2,476           7,631         4,361         11,992         FeS         0,665           1,551         0,388         2,379         PbS         0,665           0,419         0,0352         0,2726         AgS         0,032           0,0482         1,763         5,347         ZnS         0,0179           0,0482         1,763         5,347         ZnS         0,179           0,0482         1,763         5,347         ZnS         0,179           0,0482         0,0737         0,2007         MnS         0,179           0,0482         0,0737         0,2007         MnS         0,179           0,0737         0,0737         0,2007         MnS         0,009           0,074         0,085         0,198         0,568         0,098           0,041         0,141         0,038         0,038         0,038	In 100 Thei	ilen der Probe I	Zu 83,10 Proc.	Zu Schwes	elmetallen	16,89 Proc.	Zn 0)	Zu Oxyden.
48,209       12,186       60,395       Cu <sub>2</sub> S       2,476         7,631       4,361       11,992       FeS       0,665         1,551       0,368       2,379       PbS       0,665         2,061       0,368       2,379       PbS       0,665         0,419       0,0352       0,2726       AgS       -         0,0482       1,763       5,347       ZnS       -         0,0482       1,763       5,347       ZnS       -         0,127       0,0737       0,2007       MnS       -         0,127       0,0737       0,009         0,0257       -       -       0,009         0,074       -       -       0,009         0,074       -       -       0,020         0,0495       0,373       1,068       CoS       -         0,141       -       -       0,038	sind (	enthalten:	verbunden . mit Schwefel.	Proc.	Formel.	mit Sauerstoff.	Proc.	Formel.
9,797       4,361       11,992       FeS       2,476         1,551       0,368       2,379       PbS       0,665         0,419       0,0352       0,2726       AgS       0,032         0,0482       0,0352       0,2726       AgS       0,032         0,0482       0,0354       0,2726       AgS       0,032         0,0482       0,073       0,2726       AgS       0,0179         0,0728       0,073       0,073       0,179       0,179         0,0257       0,095       0,189       0,563       NiS       0,002         0,074       0,365       0,056       0,020       0,036         0,074       0,373       1,068       CoS       0,038         0,141       0,141       0,038       0,038       0,038	V	48,209	12,186	60,395	Cu <sub>2</sub> S	1		1
7,631       4,361       11,992       FeS       —         1,551       0,368       2,379       PbS       0,665         0,419       0,0352       0,2726       AgS       —         0,0482       0,0352       0,2726       AgS       —         0,0482       0,0352       0,2726       AgS       —         0,0482       0,0354       0,204       —       0,179         0,728       0,073       0,2007       MnS       —         0,0257       —       —       0,009         0,0267       —       —       0,009         0,074       —       —       0,020         0,074       —       —       0,036         0,0141       —       —       0,038	Auprer	6,797	. 1	. 1	١.	2,476	12,274	CnO
1,551	Direct	7,631	4,361	11,992	FeS	. 1	.	1
2,061     0,368     2,379     PbS     0,032       0,419     —     —     —     0,032       0,0482     —     —     0,2726     AgS     —       0,728     —     —     0,179       0,127     0,0737     0,2007     MnS     —       0,0257     —     —     0,009       0,074     —     —     0,020       0,695     0,373     1,068     CoS     —       0,141     —     —     0,038	Liben	1,551	1	1	ŀ	0,665	2,216	$Fe_2O_3$
0,419		2,061	0,368	2,379	PbS	. 1	. 1	· 
0,2374	pier	0,419	1	. 1	1	0,032	0,451	Pb0
0,0482	Gilbon	0,2374	0,0352	0,2726	AgS	ı	. 1	i
3,584       1,763       5,347       ZnS       —         0,728       —       —       0,179         0,127       0,0737       0,2007       MnS       —         0,0257       —       —       0,009         0,074       —       0,020         0,695       0,373       1,068       CoS         0,141       —       0,038	Dilloci	0,0482	1	1	ı	ı	ı	ı
0,728	7:-1	3,584	1,763	5,347	ZuS	1	ı	ı
\[ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc	ZIIIK	0,728	ı	ı	1	0,179	0,907	ZnO
\[ \begin{pmatrix} 0,0257 & & & 0,009 \\ 0,365 & 0,198 & 0,563 & NiS & \\ 0,074 & & 0,373 & 1,068 & CoS & \\ 0,141 & & & 0,038 \end{pmatrix}		0,127	0,0737	0,2007	MnS	. 1	. 1	1
0,365 0,198 0,563 NiS — 0,020 0,074 — 0,020 0,089 0,873 1,068 CoS — 0,038	Mangan	0,0257	ı	ı	I	0,009	0,0347	Mn.0.+
0,074 0,695 0,878 1,068 CoS 0,020 0,141 0,038		0,365	861'0	0,563	NiS	1	1	1
0,695 0,878 1,068 CoS — 0,038	Nickel	0,074	. 1	. 1	١	0,020	0,094	NiO
0,141 — 0,038	W. L. L.	0,695	0,878	1,068	CoS	. 1	. 1	i
	Aobait	0,141	. 1	. 1	1	0,038	0,179	CoO
19,3079 82,2173 - 3,419		75.6933 Metalle	19.3079	82.2173		3.419	16.1557	[

19,3079 Schwefel (durch Rechnung ermittelt). 3,4190 Sauerstoff. 1,0840 in Salpetersäure unlöslicher Rückstand. 99,5042

В

Das Verfahren zur Analyse der rohen Beschickung, so wie beim Probenehmen selbst ist ausführlich mitgetheilt, und zwar ersteres mit kritischen Bemerkungen über verschiedene Analysirmethoden.

Die Röstung der Post geschieht zunächst während 5 Stunden auf dem oberen Herd (Vorröstungsperiode), wobei 1/4 Stunde auf Eintragen der Beschickung, 1 Stunde auf Krählen und Zerkleinern der sich bildenden Röstgröbe, 1/4 Stunde auf erstes Wenden der Röstpost, 1 Stunde auf Krählen und Zerkleinern der Röstgröbe, 1/4 Stunde auf zweites Wenden, 2 Stunden auf Krählen etc. gehen, worauf während 1/4 -- 1/9 Stunde 20 Pfund Braunkohle (zur Zerlegung schwefelsaurer Salze) eingemengt werden und die Translokation der Röstpost nach dem unteren Herde erfolgt. Hier beginnt ohne Feuerung und in der ersten Stunde bei ganz geschlossener, in der zweiten bei ganz geöffneter Zugklappe die zweistündige Oxydationsperiode (1 Stunde Krählen, 1/4 Stunde Wenden, 1 Stunde Krählen), wobei die anfangs herrschende Rothglut der Ofenwande verschwindet und die dritte Periode, die Todtröstungsperiode, ihren Anfang nimmt, welche 3 Stunden bei allmälig bis zur Hellrothglut gesteigerter Hitze währt (2 Stunden Krählen, 1/4 Stunde Wenden, 1/2-3/4 Stunde Krählen). Zeigt eine genommene Probe eine starke Bildung von Silbervitriol bei fast vollständiger Zersetzung des Kupfervitriols an, so wird die Röstpost ausgezogen. - Zur Nachweisung der Veränderungen in den verschiedenen Stadien der Röstung wurden von der Feuerbrücke, der Mitte und der Fuchsseite Proben genommen und diese tüchtig durcheinander gerieben, und zwar Probe II. nach 2stündigem Rösten auf dem obern Herd; Probe III. nach 31/4 stündiger Röstung und zweimaligem Wenden; Probe IV. nach 41/2stündigem Rösten daselbst unmittelbar vor Zuschlag der Braunkohle; Probe V. nach 3/4stündigem Rösten im unteren Herd bei ganz geschlossener Zugklappe und Krählen ohne Feuerung; die eingemengte Kohle war nach 1/2 stündigem Krählen verbrannt; Probe VI. nach 2stündigem Rösten im unteren Herd, unmittelbar vor Abschluss der Oxydationsperiode; Irobe VII. nach 1stündigem Rösten; Probe VIII. nach 2stündigem Rösten und Probe IX. nach Satündigem Rösten in der Todtröstungsperiode, letztere bei den Kennzeichen der Gare und gut gerösteter Post genommen, indem 1 Centner des aus derselben ausgebrachten Kupfers 3/4 Loth Silber enthielt.

Zur Ermittelung der Fortschritte des Röstprocesses war es genügend, den in Wasser löslichen Theil jeder Probe vollständig quantitativ zu analysiren, im Rückstande aber nur den Gehalt an Schwefel in den Schwefelmetallen und an Schwefelsäure in den unlöslichen basisch schwefelsauren Salzen zu ermitteln, wo sich durch Vergleichung dieser Resultate bei den verschiedenen Röstproben schon ein interessanter Ueberblick über die Abschwefelung der Röstmasse ergiebt. Die Schwierigkeiten, welche die Analysen derartiger Substanzen darbieten, sind von dem Verf. glücklich überwunden, so wie auch die angewandte, näher beschriebene Analysirmethode für die Untersuchung verschiedener Hüttenprodukte dienen kann.

- 3. Die Veränderungen des Röstgutes in den verschiedenen Perioden der Röstung nach Ausweis der analytisch-chemischen Untersuchung der genommenen Proben ergeben sich aus nachstehender tabellarischen Zusammenstellung: (S. Tabelle II auf der nächsten Seite.)
- 4. Kupferoxydulgehalt der Röstmasse und Vertheilung des Kupfers in verschiedenen Verbindungen. Die Bestimmung des Kupferoxyduls neben Schwefelungen bietet besondere Schwierigkeiten dar, indem die nur anwendbare Schwarz'sche maassanalytische Kupferbestimmungsmethode (Oxydirung des Kupferoxyduls durch Eisenchlorid und Titriren des entstehenden Eisenchlorürs mit Chamaleonlösung) besondere Reduktionen wegen Einwirkung der Schwefelungen auf das Eisenchlorid verlangt. Das Resultat dieser Untersuchungen erhellt aus folgender Tabelle:

Tabelle III.

		Von 58,0	06 Proc. in de denem Ku	r Beschickung pfer sind	vorhan-
im Stadium de	er im Rückstande gebunden			unden	in der Lauge
		an Schwefel im unge- rösteten Schwefel- kupfer.	an Sauerstoff im freien Oxyd und in basischem Salz.	an Sauerstoff im Kupfer- oxydul.	als Oxyd im neutral. schwefels Kupfer- oxyd.
Vor- röstungs- Periode	e II. III. IV.	18,111 6,321 2,496	16,461 20,294 39,303	21,352 25,237 9,503	2,028 6.154 6,704
Oxyda- tions- Periode "	V. VI.	1,183 0,659	43,915 53,545	9,054	3,853 3,802
röstungs- } " \	VII. VIII. IX.	0,119	55,069 56,913 57,658		2,648 0,974 0,274

5. Ueber den beim Röstprocess stattfindenden Silberverlust. — Der Silberverlust durch Verflüchtigung entsteht, wie Plattner bereits

Todt- VII. 19,678 4,554 röstungs- VIII. 37,50 1,679 Periode. 7 X. 91,736 0,473	Oxyda- V. — 6,643 tions- VI. Spur 6,554	Vor- (Probe II. — 3,589 röstungs- , III. — 10,612 Periode. , IV. — 11,556	Proc. Proc.	Salze Theil:	im Stadium der	Silber Kupfer Eisen	V
0,189	1,327 0,456	3. 3,617 4,536 2,904	Proc.	bi da	ואם. יירוים	Lisen	on der
52,558 37,757 25,243	58,546 55,923	4. 50,928 85,296 75,654	Proc.	Salze	na läeli	Zink	m in de
97,904 87,753 84,348	98, <b>49</b> 3 99, <b>4</b> 1	5. 64,833 81,532 97,642	Proc.	Salze Theil:		Man- gan	r Boschi
0,189 52,558 97,904 18,725 12,894 17,022 — 37,757 87,753 15,563 8,313 10,262 — 25,243 84,348 4,775 5,670 6,512	1,327 58,546 98,493 31,149 21,758 21,238 0,456 55,923 99,41 23,663 17,680 19,628	3. 4. 5. 6. 7. 8. 3,617 50,952 64,833 17,838 20,598 14,834 4,536 85,296 81,532 23,162 26,495 29,781 2,904 75,654 97,642 28,464 31,890 30,040	Proc.		1		ickung v
12,894 8,313 5,670	21,758 17,680	7. 20,598 26,495 31,890	Proc.		che of old	Nickel Kobalt	orhande
12,894 17,022 8,313 10,262 5,670 6,512	21,238 19,628	8. 14,834 29,781 30,040	Proc.				enen und
5,28 2,225 1,894	18,556 19,471	9. 4,282 10,546 16,951	schwefels. Bleioxyd.	basischen Salzen	gehören an den		Von dem in der Beschickung vorhandenen und - 100 gesetzten Gehalt an :
0,599 0,248 0,154	2,454 1,575	10. 37,568 13,112 5,117	Schwefel- metallen.	unge- rösteten	an den	Schwefel	ctzten Gehr
22,901 12,735 8,560	42,248 40,674	11. 56,684 53,439 52,168	vor- handen.	noch in der Röst-	sind in Summa	vefel	ult an :
77,099 87,265 91,440	57,752 59,326	12. 43,316 46,561 47,832	geröstet.	bereits	Summa		

nachgewiesen hat, nicht allein durch mechanische Flugstaubbildung, sondern auch durch Verflüchtigung von Silberoxyd in höherer Temperatur, welches sich dann bei sinkender Temperatur sofort wieder in Silber und Sauerstoff zerlegt. Dieses bestätigt sich dadurch, dass das Verhältniss zwischen Kupfer und Silber im Flugstaub der Mansfelder Röstöfen sich mit der Entsernung seiner Ablagerung ändert, was nicht der Fall sein wurde, wenn der Silberverlust nur durch verstaubenden Flugstaub entstände. Es enthielt nämlich der Flugstaub aus den Füchsen in 1 Zollcentner 9,8 Pfund Cu und 0,078 Pfund Ag, also auf 1 Zollcentner Cu 0,7849 Pfund Ag; aus den Kammern in 22,1 Pfund Cu und 0,085 Pfund Ag, also auf 1 Zollcentner Cu 0,3846 Pfund Ag; aus den Zügen in 18,075 Pfund Cu und 0,063 Pfund Ag, also auf 1 Zollcentner Cu 0,3485 Pfund Ag, woraus die Silberverfluchtigung als dampfformiges Oxyd evident hervorgeht, indem beim silberreichsten Kupferstein 1 Zollcentner Kupfer höchstens 0,606 Pfd. Ag enthält, während im Flugstaub der Füchse, welche den unteren Röstherd mit den Flugstaubkammern verbinden, 0,7849 Pfund Ag Die Bestimmung der Grösse der Silberverflüchtigung enthalten sind. geschah durch Ermittelung der Silbergehalte in Probe I. und IX. durch die Kapellenprobe mit Berücksichtigung des Kapellenzuges und ergab sich der Verflüchtigungsverlust zu 7,06 Proc. Von 100 Proc. in der Beschickung enthaltenem Silber sind 91,736 Proc. in Vitriol verwandelt und auslaugbar, 1,20 Proc. im Rückstande verblieben und 7,06 Proc. durch Verflüchtigung in den Flugstaub übergegangen.

6. Resultate der annähernden Temperaturbestimmung der Röstmasse. - Zur Temperaturermittelung dienten Metalle mit bekannten Schmelzpunkten, welche in einem aus dünnem Eisenblech getriebenen, 2. Zoll tiefen und weiten Löffel sich befanden. Dieser - zum Schutz gegen die strahlende Wärme des Herdgewölbes mit schlechten Wärmeleitern bedeckt - wurde in der Röstmasse hin- und herbewegt. Versuchen geht hervor, dass die Temperatur, welche die Röstmasse auf dem oberen Herde erreicht, zwischen den Schmelzpunkten des Zinks und Antimons liegt und sonach 4250 C. nicht viel übersteigen kann, auch dass die Röstmasse das Maximum ihrer Temperatur schon nach 1 1/4 stündiger Röstung erreicht hat. Da schon nach 1/9 stündiger Hitze die Temperatur von 2000 C. in der Röstmasse bereits überschritten ist, so kann dieselbe keine schon unter dieser Temperatur zersetzbaren schweftigsauren Salze enthalten. Beim Beginn der Oxydationsperiode auf dem unteren Herde herrscht eine Temperatur von 500 - 5500 C., welche bis zum Ende der Periode auf etwa 4250 C. sinkt, am Schlusse der Todtröstungsperiode aber wieder auf 750-7700 C. steigt.

- 7. Charakteristik der verschiedenen Röstperioden. Die chemischen Vorgänge in den verschiedenen Röstperioden möchten unter Zugrundelegung der vorstehenden analytischen Resultate folgende sein:
- a) Vorröstungsperiode. In dieser Periode findet ein Entschwefelung der Beschickung und die Bildung von Vitriolen, namentlich des für die spätere Erzeugung von Silbervitriol so wichtigen Kupfervitriols Die von Anfang an lebhafte Röstung ist nach zwei Stunden schon so weit vorgeschritten, dass nur noch 37 Proc. des ursprünglich an Metall gebundenen Schwefelgehaltes vorhanden sind (Tab. II. Nr. 10), welcher am Schlusse der Periode auf 5 Proc. herabgeht (Tab. II. Nr. 10). In Folge dieser lebhaften Oxydation hat die Temperatur nach 11/astündiger Röstung ihr Maximum von 4250 C. er-Der hauptsächlich in den beiden ersten Stunden der Röstung entweichende Schwefel wird meist unter Bildung niedrigerer Schwefelungsstufen in schweflige Säure verwandelt, worauf der hohe Gehalt des Röstgutes an Kupferoxydul (Tab. III.) deutet, welcher durch Einwirkung der Luft und der aus dem zersetzten Eisenvitriol entwickelten schwefelsauren Dämpfe auf die nicht unbedeutende Menge unzersetzten Schwefelkupfers bis zum Stadium der Probe III, zunimmt. Kupferoxydul geht erst dann mehr oder weniger in Oxyd über, wenn der grösste Theil der Schwefelmetalle zersetzt ist. Nach Tab. II. Nr. 8 bilden sich neutrale schwefelsaure Salze hauptsächlich bis zum Stadium der Probe III. und nehmen somit bis zum Schlusse der Vorröstungsperiode unbedeutend zu; im Ganzen nehmen aber nur 29-30 Proc. des in der Beschickung enthaltenen Schwefels an der Vitriolbildung Theil, indem einestheils das vorwaltende Cu. S weniger zur Vitriolbildung geneigt ist, als die aus 1 Aequivalent Metall und 1 Acquivalent S bestehenden Metalle, anderntheils, wie bemerkt, gleich zu Anfang der Röstung eine solche Menge Schwefel als schweslige Säure verflüchtigt wird, dass nur der bei Weitem kleinere Theil desselben an der Sulphatbildung participiren kann. Ausser Schwefelsilber bilden sämmtliche anderen Schweselmetalle bis gegen Ende der Periode zunehmend Vitriole; gegen Ende derselben werden sowohl Eisen-, als Zinkvitriol zersetzt, von denen sich letzterer in reichlicherer Menge gebildet hat, als ersterer (Tab. II. Nr. 4). Die schwefelsauren Salze von Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan, von denen letzteres in reichlicherer Menge entsteht, zerlegen sich nicht.
- b) Oxydationsperiode. Durch die Wirkung der glühenden Ofenwände des unteren Herdes und der in's Röstgut eingemengten Braunkohle bei geschlossener Essenklappe findet, ohne dass sich der Kupferoxydulgehalt vermindert (Tab. III. Probe V.), eine Zerlegung der neutralen schwefelsauren Salze statt, unter Bildung von schweftiger

Säure und mehr oder weniger basischen Salzen, indem der Schwefelverlust von circa 48 auf 58 Proc. steigt (Tab. II. Nr. 12, Probe V.). Am Schluss der Periode sind vom ursprünglichen Schwefelgehalt der Beschickung nur noch 1½ Proc. vorhanden, das Kupferoxydul ist bei Zutritt der Luft während der zweiten Hälfte dieser Periode in Oxyd übergegangen und der Eisenvitriolgehalt fast völlig verschwunden, was geschehen sein muss, bevor die Silbervitriolbildung stattfinden kann, weil sonst aus demselben metallisches Silber reducirt wird. In dieser Periode wird demnach die vollständigere Abröstung der Schwefelmetalle, die Zerlegung von Vitriolen, sowie die Entfernung des Eisenvitriol- und Kupferoxydulgehaltes erreicht.

- Bei Einwirkung der Hellrothglühhitze Todtröstungsperiode. wird ein grosser Theil Schwefel als dampfförmige Schwefelsäure ausgetrieben, so dass der Schwefelverlust von 60 auf 911/2 Proc. steigt (Tab. II. Nr. 12, Probe IX.). Dabei werden die neutralen schwefelsauren Salze nur wenig zersetzt (Tab. II. Nr. 8), meist nur die basisch schwefelsauren Salze, so dass in denselben nach einstündiger Feuerung nur noch 5 Proc. des gesammten Schwefelgehaltes im Stadium der Probe VII. (Tab. II. Nr. 9.) enthalten sind. Im weiteren Verlaufe dieser Periode wird meist der Kupfervitriol zerlegt, so dass er am Ende derselben fast ganz verschwunden ist (Tab. II. Nr. 2, Probe IX.), wogegen sich Zink- und Manganvitriol erst bei höherer Temperatur, als man überall geben darf, zersetzen (Tab. II. Nr. 4 und 5, Probe IX.). Die während dieser Periode sich reichlich entwickelnden schwefelsauren Dämpfe führen das bislang fast noch unangegriffene Schwefelsilber, auf welches die Luft wenig Einfluss hat, in Silbervitriol über, namentlich durch Zersetzung des Kupfervitriols. Bei richtig geleiteter Feuerung und rechtzeitiger Unterbrechung der Röstung ist es möglich, fast 92 Proc. des ganzen Silbergehaltes in auslaugbaren Silbervitriol überzusühren, was neben Zerlegung der basischen und auch neutraler schwefelsaurer Salze, namentlich von Kupfervitriol, der Zweck dieser Periode ist.
- G. Nolte 1) macht in einem längeren Aufsatze über Mexico's Silbererze und Hüttenprocesse Mittheilungen über die amerikanische Amalgamation 2). Was die Theorie des Processes betrifft,

<sup>1)</sup> G. Nolte, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 2, 56, 62 u. 80.

<sup>2)</sup> Frühere Literatur: A. von Humboldt, geognost.-metallurg. Abriss von Amerika, Karsten's Archiv für Berg- u. Hüttenkunde XVII p. 255; Ueber die mexican. Silbergruben, Karsten's Archiv XIV p. 20, 52 u. 58; Beschreibung des Amalgamationsprocesses auf dem Werke La Sauceda in Zacatecas, Schweiggers neues Journal der Chemie u. Phys. XXIV p. 1; Karsten, über die amerikan. Amalgamation, Archiv für Mineralogie I p. 161; Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (2) LI p. 337; Pog-

so ist dies ein Punkt, der bis jetzt noch unaufgeklärt ist 1). Man hat hauptsächlich zwei verschiedene Theorien zu untersuchen, die über diesen Process aufgestellt sind. Die ältere, mehr verbreitete, nach der eine Chlorsilberbildung im Haufen eintritt und das Quecksilber unter Reduktion des Silbers sich zum Theil in Chlorör verwandelt; die andere, in neuerer Zeit von Bowring?) aufgestellte lässt ein Oxychlorür von Kupfer auf das Schwefelsilber derart einwirken, dass der Schwefel sich in Schwefelsäure (unter gleichzeitiger Reduktion jenes Salzes zu Chlorur) verwandelt, während das metallisch ausgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen wird. Beide Methoden haben ihre Licht- und Schattenseiten. Bekanntlich werden den Erzhaufen. die aus sehr feinem Mühlmehl bestehen, zur Amalgamation weisses Salz, Magistral und Quecksilber zugesetzt. Der wirksame Bestandtheil des Magistrals ist im darin enthaltenen Kupfervitriol oder Chlorid zu suchen. Der ersteren Theorie zufolge wird nun das Silber der Erze durch das Kupferchlorid, während sich dieses zu Chlorür reducirt, in Chlorsilber verwandelt und dieses dann vom Quecksilber zer-Die Theorie erklärt also den Verlust von 1 Atom Quecksilber. um 1 Atom Silber auszubringen, aber auch weiter nichts.

Wenn man von einer in gutem Gange befindlichen torta die Waschprobe macht, so erhält man das Quecksilber grösstentheils als zusammenhängende Masse von etwas matter, weisser Farbe und durch schon aufgenommenes Amalgam mehr oder weniger dickflüssig. Reibt man es mit dem Finger auf der hölzernen Schale, wobei es vom Wasser bedeckt sein muss, so zertheilt es sich in Kugeln und lässt einen Theil des Amalgams unter dem Finger, wobei aber keine oder nur höchst geringe weisse Trübung des Wassers entsteht. Ist die Torta dagegen zu stark mit Magistral versetzt, so erscheint das Quecksilber sehr matt, oft grau und man sagt die Torta ist heiss. Selbst wenn dies nur in geringem Grade der Fall ist, trübt sich das Wasser mit weisser Farbe in der Nähe des Quecksilbers, sobald man dieses reibt. Die Trübung wird von Quecksilberchlorür verursacht, und ist immer das Anzeichen von ungewöhnlich grossen Quecksilberverlusten. Der Theorie zufolge muss aber im ersten Falle eben so gut eine nicht unbedeutende Menge

gend. Annal. XXXII p. 109; Dingl. Journ. XLVIII p. 192; Journ. für prakt. Chemie XVII p. 113; Berthier, Annal. de mines (4) II p. 541; Bowring, Theorie der Amalgamation Dingl. Journ. XCVI p. 51; Grützner, die Augustin'sche Silberextraction 1861 p. 82; B. Kerl, Handb. der metall. Hüttenkunde, 1855, Bd. III Abheil. I p. 228; Lemuhot, Amalgamationsversahren in Potosi Wagners Jahresbericht 1859 p. 68; J. Napier, die mexican. Amalgamation Wagners Jahresbericht 1862 p. 74.

<sup>1)</sup> Vergleiche dagegen Grützners Theorie d. Jahresbericht.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 79.

Hg<sub>2</sub>Cl entstehen, die sich gewiss in der Schüssel entdecken lassen müsste. Schon dass dies nur ausnahmsweise der Fall ist, giebt also derselben etwas Unwahrscheinlichkeit. Ein zweiter Grund gegen dieselbe ist die Schwierigkeit, Chlor und Jodsilber enthaltende Erze, wie sie nicht selten angetroffen werden, im patio zu eutsilbern. Hier kann man jedoch anführen, dass natürlich vorkommendes Chlorsilber einen ganz andern Aggregationszustand hat, wie frisch erzeugtes und zu seiner Reduktion viel stärkere chemische Kräfte erfordert, als dieses.

Was aber die Theorie fast unhaltbar macht, ist das, dass eine Torta, die nur Magistral und Salz erhalten hat, Wochen und Monate liegen kann, ohne eine chemische Veränderung zu zeigen, wenigstens ohne Chlorsilber zu bilden. Sie giebt an Ammoniak nichts davon ab. Dazu kommt, dass eine Einwirkung des Kupferchlorids auf das vom Schwefel gedeckte Silber der Wahrscheinlichkeit nach erst dann eintreten kann, wenn das überschüssige Chlor jenes Salzes gar kein Quecksilber mehr vorfindet, mit andern Worten — man würde erst sämmtliches Quecksilber in Chlorür verwandeln müssen, ehe das Silber angegriffen würde — dagegen spricht alle Erfahrung. Dieser Punkt scheint trotz aller Augenscheinlichkeit bisher übersehen zu sein, und ist nach der Meinung des Verf. der stärkste Einwurf gegen die betreffende Hypothese.

Nach der Theorie von Bowring bildet sich in der Torta aus dem Kupferchlorid unter dem Einflusse des Quecksilbers Kupferchlorür, welches durch den Sauerstoff der Luft in Oxychlorür verwandelt wird. Der Vorgang wäre also auf folgende Weise zu erläutern:

 $\alpha$ ) 2 CuCl + 2 Hg = Cu<sub>2</sub>Cl + Hg<sub>2</sub>Cl.

 $\beta$ )  $Cu_{2}Cl + O = CuCl + CuO$ .

Die letzte Verbindung hat die Eigenschaft, nach Bowring's Versuchen, an Schwefelsilber Sauerstoff abzugeben und das Silber frei zu machen, während sich der Schwefel in Schwefelsäure umsetzt, also

 $\gamma$ ) 3 (CuCl, CuO) + AgS = 3 Cu<sub>2</sub>Cl + SO<sub>3</sub> + Ag.

Das ausgeschiedene Silber wird dann vom Quecksilber aufgenommen, das Kupferchlorür unter dem Einflusse von Sauerstoff wieder in Oxychlorür verwandelt und beginnt seine Rolle von Neuem. Es könnten also mit kleinen Quantitäten Kupfersalz grosse Mengen Schwefelsilber zerlegt werden, indem jenes den Sauerstoff der Luft auf den Schwefel nur überträgt. Einestheils steht dies mit der Erfahrung im Einklange, anderntheils aber nicht. Das erstere ist der Fall, in soweit ein reiches Erz wenig oder gar nicht mehr Magistral erfordert, als ein ärmeres derselben Klasse. Dagegen lässt es sich nicht mit der obigen Annahme reimen, dass ein Haufen mit einem gewissen Magistralzusatze oft anfänglich gut arbeitet, aber plötzlich aufhört, und erst nach erneuertem Zusatz davon wieder in Gang kommt.

Aus der Formel (a) geht hervor, dass zur Herverbringung von 1 Atom freiem Silber, 3 Atome Kupferoxychlorür erfordert werden, zu deren Hervorbringung aber laut  $(\beta)$  und  $(\gamma)$  die enorme Menge von 6 Atomen Quecksilber verbraucht werden müssten. Der Erfahrung nach aber geht nur 1 Atom, und nimmer 6 Atome Quecksilber zur Ausscheidung von 1 Atom Silber verloren; man kann es also als ein Glück für Mexiko ansehen, dass der Vorgang nicht ganz so ist, wie dies Bowring voraussetzt.

Uebrigens ist dessen Theorie, auch von anderer Seite her betrachtet, mit manchen Unwahrscheinlichkeiten behaftet. Wie geht es zu, dass z. B. Schwefelkupfer nicht in ähnlicher Weise zersetzt wird, wie Schwefelsilber, so dass also ein kupferhaltiges Amalgam erfolgen würde (was nur dann der Fall ist, wenn die Erze gediegenes Kupfer führen)? Dies würde um so eher geschehen, da in manchen Mineralien, wie im Fahlerz Schwefelkupfer und Schwefelsilber wirklich chemisch verbunden sind. Wie wird es ferner erklärlich, dass im Innern eines Erzhaufens die Amalgamation ebenso gut fortschreitet, wie an der Oberfläche, obgleich der Haufen eine oft bedeutende Dicke besitzt und daher der zum Unterhalten des Processes nöthige Sauerstoff gar nicht oder nur äusserst langsam in's Innere eindringen kann? 1).

Vorbereitung der Erze. Je nach der Klasse und dem Verhalten der Erze ist diese einsach oder doppelt - im ersten Falle besteht sie nur im Mahlen der Erze, die im zweiten Falle auch noch geröstet wer-Zum Mahlen findet man die amerikanischen Erzmühlen (arrastras oder tahonas) allgemein in Anwendung, hin und wieder benutzt man jedoch auch Pochwerke. Die Mühlen werden in Ermangelung von Wasserkraft durch Maulthiere getrieben; ist diese jedoch vorhanden, so legt man ein oberschlächtiges Rad an, welches zu beiden Seiten durch ein Stirnrad 1-4 in Bewegung setzt. einfachere Construktion ist die : die senkrechte Welle der Mühle trägt unten ein hölzernes Kreuz, welches vermittelst Stricken die Mühlsteine im Kreise bewegt, weiter oben befindet sich ein anderes, dessen Arme etwa doppelt so lang sind und einen höchst einfachen Radkranz tra-Gegen diesen senkrecht stehen in je 8-12 Zoll Entfernung von einander schmale hölzerne Schaufeln (ähnlich wie bei unterschlächtigen Radern). Ein starker Wasserstrahl wird durch ein schräges, enges Gefluder in der Richtung der Tangente auf die Schaufeln geleitet und bewirkt durch seinen Stoss die Drehung der Mühle. bessern Ausnutzung der Kraft sind die Schaufeln etwas ausgehöhlt und mit ihrer Fläche senkrecht zur Richtung des Strahles gestellt.

<sup>1)</sup> Die Versuche von Uslar, Jahresbericht 1862 p. 81, hat der Verf. obiger Abhandlung nicht berücksichtigt.

hierbei an 80 Proc. der verfügbaren Wasserkraft verloren gehen, kümmert sehr wenig, wo man trotzdem noch Ueberschuss daran hat. das Terrain es erlaubt, legt man diese Mühlen eine über der andern an, so dass dasselbe Wasser mehrere Mühlen treibt. Man giebt das Erz bis zu wallnussgrossen Stücken in die Mühle, lässt etwas Wasser einfliessen und bringt die Mühle in Gang. Von Zeit zu Zeit giebt man mehr Wasser nach, in dem Maasse als das Erz zerkleinert wird. der Art. dass zuletzt ein sehr dünner Erzschlamm entsteht. satz von 5-10 Cargas ist nach 16-24 Stunden, je nach der Härte der Erze, zum feinsten Pulver zerrieben, welches dann als Schlamm aus der Mühle abgelassen wird und in gemauerte Gruben (lameros) fliesst. Wenn diese nach mehrfacher Wiederholung der Arbeit genügend gefüllt sind, so wird das obenstehende Wasser abgezapft und der Schlamm etwas durchgetreten, wodurch das Senken der Erztheile befordert wird und noch etwas mehr Wasser ausläuft. durch das rückständige Wasser zähe Schlamm (lama) kann nun entweder gleich in den patio gebracht werden, oder er muss zuvörderst geröstet werden, zu welchem Zweck natürlich sein Austrocknen an der Luft oder in Oefen nöthig ist.

Ob ein Erz eine Röstung nöthig hat oder nicht, lässt sich nur selten von vornherein entscheiden und man stellt deshalb mit einer neuen Sorte zuerst die Probe (hijuela) an, die weiter nichts ist, als eine Amalgamation im Kleinen. Ist man durch eine Schmelzprobe (ensage) iiber den wirklichen Silbergehalt des Erzes belehrt, dann giebt die hijuela noch über den ungefähr ausbringbaren Gehalt Aufschluss. Nur in seltenen Fällen ist es nöthig, die Erze gänzlich todt zu rösten, im Gegentheil wird meist nur so schwach geröstet, dass die Schwefelungen noch ziemlich unzersetzt bleiben und eine dunkle, wenig metallische Den Grad der Röstung kann man dann in zweifel-Farbe annehmen. haften durch Verwaschen einer Probe und Ansicht des rückbleibenden Silberschlieges bestimmen. Es scheint daher der Zweck des Röstens weniger in einer Verflüchtigung des Schwefels, als vielmehr in einer Art Auflockerung der Erztheilchen zu bestehen, ühnlich wie zu diesem Zweck oft Eisenerze geröstet werden. Um den genannten Zweck zu erreichen, genügen daher die rohen Oefen, wie man sie in kleineren Werken findet, vollständig; man giebt ihnen wohl eine nach der Arbeitsseite, wo sich auch die Schüröffnung befindet, geneigte Sohle und Feuerraum. Anstatt eiserner Roststäbe dienen roh gehauene 4 Zoll dicke Porphyrsteine, die 3-4zöllige Zwischenräume lassen. Oft werden von einer Feuerung aus zwei Oefen nach rechts und links geheizt. Die Arbeitsöffnung ist dreieckig, weil man zu ihrer Anfertigung auf die Röstsohle zwei etwas platte Steine schräg gegen einander gerichtet aufstellt. Ein Schlot fehlt zum Theil und die überschüssige erhitzte Luft entweicht aus der Arbeitsthür. Meistens giebt man nur sehr schwache Hitze, so dass kaum ein sichtbares Glühen der Erze erfolgt, krählt nur von Zeit zu Zeit, verlängert aber die Röstzeit desto mehr—bis auf 12 Stunden. Bei starkem Feuer würde die Zersetzung zu weit gehen. Der Einsatz ist sehr verschieden, von 1—4 Cargas. Oft erreicht man es durch eine Röstung der Erze, dass nachher beim Benefiz wenig oder gar kein Magistral nöthig ist, wenn sie nämlich Schwefelkupfer enthalten; desto mehr muss man aber vor einem zu hohen Grade des Röstens auf der Hut sein. Die gerösteten Erze lässt man am besten etwas angefeuchtet einige Tage ruhen, weil sie dann desto besser von der Amalgamirlauge durchdrungen werden.

Die Arbeit im Patio. -- Der Erzschlamm, welcher entweder noch feucht aus den Schlammgräben genommen ist oder nach dem Rösten gehörig mit Wasser vermengt wurde, wird in diesem Zustande auf dem Patio angehäuft. Meistens vereinigt man nicht allen Schlamm auf einen Haufen, sondern bildet mehrere kleine, deren Grösse aber sehr verschieden ist, je nachdem die späteren Durcharbeitungen des Schlammes, Triturationen, von Arbeitern oder Maulthieren geschehen sollen. Im ersteren Falle macht man die einzelnen Haufen nicht viel grösser, als 3 Cargas, sonst 20 oder mehr, je nach der Menge des Schlieges. Die erste Operation ist nun, das Kochsalz und wenn nöthig, Wasser in den Haufen zu arbeiten, zur Erreichung der richtigen Consistenz. Diese muss so sein, dass der Schlamm nicht mehr schmierig erscheint, sondern eine eigenthümlich zäh-elastische Masse bildet und etwaige Unebenheiten auf der Oberfläche sich nicht mehr durch Zusammenfliessen abrunden, im Allgemeinen eine Kleinigkeit flüssiger, als der Quickbrei für die Fässeramalgamation anfänglich ist. Der rohe Erzschlamm oder der geröstete Schlieg wird im Patio auf einen oder mehrere Haufen gebraucht, deren Grösse sich danach richtet, ob man später die Triturationen von den Arbeitern selbst oder von Maulthieren verrichten lassen will. Geröstete Erze werden nur auf erstere Weise bearbeitet, da die Hufe der Maulthiere durch dieselben erweicht werden.

In diesem Falle beträgt die Grösse der einzelnen Haufen für jeden Arbeiter 2—4, gewöhnlich 3 Cargas. Reiche und specifisch leichte Erze verlangen kleinere von 2 Cargas, während von armen und schweren Erzen recht gut 4 Cargas haltende Haufen gestürzt werden können. Die Haufen werden vorerst mit dem nöthigen Wasser versehen, falls sie nicht schon genug davon führen. Die Consistenz des Schlammes muss so sein, dass er nach gutem Durchtreten etwas flüssiger ist, als der Schlamm bei der Tonnenamalgamation beim Beginn des Processes. Aufgehäuft, darf er nicht mehr auseinander fliessen. Sobald diese Consistenz erreicht ist, kann man das Salz zusetzen. Die

Quantität desselben schwankt von 1½—5 Proc. des Erzes und kann nur durch eine kleine Probe (hijuela) ermittelt werden. Reichen Erzen giebt man natürlich eher zu viel, was unschädlich ist, als zu wenig, wodurch der ganze Process in die Länge gezogen und das Silber doch nur schlecht ausgebracht werden würde.

Um das Salz zu incorporiren wird der Haufen (monton) etwas ausgebreitet und das Salz auf seiner Oberfläche vertheilt. Darauf tritt der Arbeiter mit blossen Füssen in den Schlamm und vermischt das Salz durch mehrmalige Trituration mit dem Erz. Er schreitet dabei zuerst am Rande des Haufens herum und bewegt sich allmälig in einer Schneckenlinie über die Mitte und wohl noch einige Male übers Kreuz. Der Schritt ist dabei nicht länger, als die halbe Breite der Fusssohle beträgt, desto stärker und kräftiger muss aber das Aufsetzen des Fusses erfolgen, der dabei nicht allein die gerade gefasste Partie des Schlammes niedertritt, sondern auch durch ein Ausgleiten nach hinten diesen Schlieg kräftig auf den Dielen oder Steinen, womit der Patio belegt ist, reibt. Sobald der ganze Haufen auf diese Weise durchgearbeitet. triturirt ist, wird der jetzt ausgebreitete Schlamm wieder auf einen Haufen gebracht und die Operation wiederholt. Jede einzelne derselben wird eine caida (Fall), auch wohl eine pala (Schaufel) genannt. Zur Incorporation des Salzes sind zwei vollkommen ausreichend. Gewöhnlich folgt unmittelbar, höchstens am folgenden Tage, nach dem Zusatze des Salzes der Zusatz und die Incorporation des Quecksilbers.

Zu dem Ende breitet man den Haufen aufs Neue etwas aus und giebt das Quecksilber, es durch ein Tuch drückend, als feinen Regen auf seine Oberfläche. Seine Menge beträgt gewöhnlich im Anfange 1 1/2 Pfd. auf jede Mark Silber im Haufen. Wollte man gleich die ganze zur Entsilberung erforderliche Quantität, 3 Pfd. pro Mark, hinzusetzen, so würden die nachherigen Verwaschproben, die den ganzen Process leiten, höchst undeutlich und die Führung des Haufens dadurch ausserordentlich erschwert werden. Die vollkommene Incorporation des ersten Quecksilbers ist eine höchst wichtige Sache und man kann eine solche nicht unter 10--12 caidas erreichen, wozu der Arbeiter gewöhnlich 6-8 Stunden gebraucht. Nach 2-3 caidas wird meistens schon der nöthige Magistral zugesetzt, wenn derselbe nicht zugleich mit dem Salz in den Haufen kam. Seine Bereitung besteht in einem langsamen Rösten von Kupferkiesschlieg, gewöhnlich mit Zusatz von Salz, wobei es darauf ankommt, möglichst viel Kupfer in lösliches Salz zu verwandeln. Direkt Kupfervitriol als Magistral zu benutzen. ist nicht rathsam, da seine Wirkung auf das Quecksilber zu heftig und plötzlich ist, wogegen die wasserfreien Salze des Magistrals sich nur langsam lösen und eine stetigere Wirkung ausüben; besonders im Anfange, ehe das Quecksilber Silber aufgenommen hat, ist es sehr empfindlich gegen zu starke Einwirkung der Kupfersalze.

Die nöthige Menge des Magistrals ist äusserst veränderlich. Es giebt Erze aus der Klasse der colorados, die gänzlich ohne Magistral sich amalgamiren, geröstete Erze sogar, die zur Neutralisation der freien Säuren und zur theilweisen Ausfällung der Kupfersalze das Reagens, Kalk oder besser Holzasche, erfordern, während andere, bis 3 barril (pp. 20—24 Pfd.) per Monton nöthig haben. Im Allgemeinen muss man desto mehr Magistral gebrauchen, je mehr im Erze rohe Schwefelmetalle, besonders Blende, vorhanden sind. Man bestimmt die Menge des Magistrals durchaus empirisch, nach dem Ansehen des Queckeilbers in der Tentadura, der Verwaschprobe, nach erfolgter Incorporation desselben.

Das Instrument zur Probe dazu besteht in der sogenannten Jicara. Sie ist entweder die zerspaltene Schale einer kurbisartigen Frucht und dann fast halbkugelförmig oder aber und zwar bequemer, eine flache, aus Maserholz gedrechselte dünne Schale. In diesem Falle ist ihr Durchmesser etwa 8 Zoll, ihre Tiefe 1/2-2 Zoll und die Dicke des Holzes 2-3 Linien. Die innere und äussere Fläche müssen so genau wie möglich Kugelausschnitte darstellen und nicht etwa der Rand, wie bei einem Teller, stärker gekrümmt sein, als die Mitte. Je genauer die Form, desto beguemer ist der Gebrauch der Jicara, da in diesem Falle alle Theile derselben gleichwerthig sind. Die innere Fläche muss möglichst glatt, präparirt, wenn auch nicht gerade polirt werden, und auf irgend eine Weise, z. B. durch Eisensalze und Gerbsäure, schwarz gefärbt werden. Man nimmt die Probe kurz nach beendigter Incorporation und zwar von möglichst vielen Stellen des Haufens, obgleich er in seiner ganzen Masse gleichförmig sein sollte. Ihre Menge muss etwa 1/2-2 Pfd. betragen, um genug Quecksilber in die Jicara zu bekommen.

Indem man dann die Probe mit der Jicara in einen etwas grossen Wasserbehälter eintaucht, sucht man jene vorerst, ohne sie zu drücken oder zu reiben, durch heftiges Schlagen des Wassers über derselben zu zertheilen. Auf dieselbe Weise und indem man fortwährend das trübe Wasser durch neues ersetzt, entfernt man den grössten Theil des ganz feinen Schlammes. Dann bleibt nur noch der gröbere Schlamm, die schwereren Erztheilchen und das Quecksilber in der Jicara. Man fasst diese nun mit dem Daumen und dem Zeige- und Mittelfinger der rechten Hand, und senkt sie in etwas schräger Lage bis über die Hälfte unters Wasser, schüttelt sie etwas in horizontaler Richtung, wodurch die leichteren Erztheile nach oben gehen, und führt sie dann in einer kreisförmigen Bewegung der Art durchs Wasser, dass dieses auf der linken Seite (nicht vorn, am tiefsten Punkte) eintritt, die Jicara

kreisförmig durchläuft und vorn wieder hinausfliesst, wobei es dann die obersten Erztheilchen, die durch das vorhergehende Schütteln aufgerührt waren, mit hinauswirft. Diese Operation wiederholt man so lange, bis nur noch das Quecksilber und ein Weniges von dem schwersten Schlieg zurückgeblieben. Ist die Menge des Magistrals die richtige gewesen, so wird man dann den grossten Theil des Quecksilbers zu einem Tropfen vereinigt finden. Zur näheren Untersuchung der Probe nimmt man sie aus dem Wasser, zugleich mit einer kleinen Quantität des letzteren, und schwenkt dasselbe mehrmals der Art über die Probe weg, dass es die Theile derselben nach ihrer Form und Schwere trennt; dies wird noch befördert, wenn man der Jicara ganz zuletzt, während sie etwas geneigt gehalten wird, einige äusserst leichte Stösse gegen die linke Hand giebt. Man hat dann die Probe in folgendem Zustande: Obenan ein sichelformiges Feld, von feinzertheiltem Quecksilber gebildet, ceja (Augenbraue) genannt; je weiter nach oben, desto feiner werden die Quecksilbertheilchen. Weiter unten bildet der rückständige Schlieg ein Oval, unter welchem man endlich den Quecksilbertropfen (cuerpo) findet. Ist der Amalgamationsprocess gut eingeleitet, so hat die Probe folgende Eigenschaften:

Die cein ist sparsam und besteht aus äusserst kleinen Kügelchen von Quecksilber, die ziemlich leicht durch leises Zusammenschieben mit dem Daumen sich vereinigen und dabei gewöhnlich schon etwas dickflüssig durch aufgenommenes Amalgam erscheinen. entweder rein weiss oder etwas gelblich, der Glanz metallisch. die einzelnen Tropfen dagegen von sehr ungleicher Grösse, so deutet dies ohne Weiteres auf mangelhafte Incorporation, vereinigen sie sich aber zugleich nur sehr schwierig, ist die Quantität der ganzen ceja unverhältnissmässig gross und der Glanz der Kugeln sehr hoch metallisch, so ist dem Erz noch nicht genug Magistral zugesetzt, der Haufen ist kalt (frio). In diesem Falle muss man dem Haufen mehr davon zusetzen und thut gut, eine kleine Quantität des Haufens (6-8 Pfd.) zu separiren und bei dieser die Menge des erforderlichen Magistrals vorerst auszumitteln. So lange der Haufen kalt ist, arbeitet er wenig oder gar nicht und man findet in diesem Falle selten schon Amalgam in der ceia.

Bei überschrittenem Magistralzusatz findet man eben so eine unverhältnissmässige Quantität von ceja, aber von ganz anderer Beschaffenheit. Sie ist dann ganz ausserordentlich fein zertheilt; ihre Farbe ist graulichweiss bis dunkelaschgrau, beim Zusammenschieben fühlt sie sich schlüpfrig, beinahe fettig an und weicht, wenn das Uebel stark ist, dem Finger nach allen Seiten aus, so dass ihre Vereinigung sehr schwer erreicht wird. Dabei wird das Wasser in ihrer Nähe milchig getrübt von Quecksilberchlorür, und wenn man sie endlich ver-

einigt hat, hat sie das Aussehen, als sei der kleine Tropfen mit Bleiweiss überzogen. Reibt man denselben mit dem Finger über die schwarze Fläche der Jicara hinweg, so lässt er seinen weissen Ueberzug auf derselben zurück und verwandelt sich bei längerem Reiben in Amalgam pflegt auch in diesem Falle nicht glänzendes Quecksilber. viel vorhanden zu sein, weil das Chlorur die seinsten Theilchen des Quecksilbers überzieht und ihre Berührung mit dem Silber verhindert. Dieser Zustand wird calor, Hitze, genannt und muss so sorgfältig als möglich vermieden werden, weil sonst grosse chemische Quecksilberverluste die Folge sind, die durch keine Sorgfalt beim Waschen des fertig amalgamirten Erzes verhindert werden können. Das empfindlichste Zeichen ist jenes, dass die vorher ohne starke Reibung vereinigte ceja beim Reiben auf der Jicara einen weissen Fleck zurückläast.

An dem in der Jicara befindlichen Erzschlieg sieht man nur in seltenen Fällen Veränderungen vor sich gehen.

Der Quecksilbertropfen endlich bietet gewöhnlich noch keine auffallenden Erscheinungen. In den meisten Beschreibungen findet man, dass er etwas graulichweiss aussehen soll, was auf calor deuten würde; der Verf. hat in Mexico gute Amalgamationen gesehen, bei der derselbe von einem Tropfen frischen Quecksilbers kaum zu unterscheiden war. Häufig hat er gelbliche oder grünliche Farbe von anhängenden feinen Erztbeilchen; dies ist jedoch kein wesentliches Kennzeichen, wenn die ceja gut ist. Andernfalls kann es allerdings auf frio deuten.

War die Incorporation gut und die Zusätze richtig, dann findet man häufig schon jetzt etwas Amalgam im Quecksilbertropfen. Um dies zu erfahren, drückt man den Daumen auf einen 4 Linien dicken Bleiknopf, der gewöhnlich in der Nähe des Randes auf der Jicara befestigt ist, fest auf und erzeugt dadurch eine Vertiefung in der Haut, die so gross sein muss, dass sie den Quecksilbertropfen beim leichten Bedecken fasst. Drückt man dann stärker, so wird das flüssige Quecksilber zwischen der Haut des Daumens und der Fläche der Jicara in feinen Tropfen ausgepresst, während etwaiges Amalgam zurückbleibt, gewöhnlich an dem Daumen festklebend. Dem Verf. sind Fälle vorgekommen, wo die Hälfte und mehr des Quecksilbers unmittelbar nach der Incorporation schon in Amalgam verwandelt und demzufolge ganz steif geworden war; dies ist jedoch Ausnahme, meistens findet man nur sehr wenig Amalgam gebildet.

Es ist also hauptsächlich der Zweck der ersten Tentadura, zu sehen, ob diese Incorporation vollständig war und ob der Zustand des Haufens für den Beginn der Amalgamation im Allgemeinen der richtige ist. Ist dies der Fall, dann werden die einzelnen montones zu-

sammengeworfen und der dadurch entstehende beliebig grosse Haufen, die Torta, sich selbst überlassen.

Am folgenden Tage wird wieder Tentadura gemacht. Unter allen Umständen wird nun die Amalgamation in Gang gekommen sein, vorausgesetzt, dass die Tentadura vom vorigen Tage nichts zu wunschen übrig liess. Jetzt ist es dagegen Zeit, etwaige fehlerhafte Zustände der Torta zu verbessern, sei es durch erneuerte Trituration oder durch neue Zusätze von Magistral, wenn die Torta kalt, und von Asche, wenn es heiss ist. Die Asche erfordert grosse Vorsicht, und es ist am besten, sich über ihre Quantität durch eine hijueta Auskunft zu verschaffen. Durch plötzlichen Zusatz eines Uebermaasses davon wird nämlich das Quecksilber leicht ganz zerschlagen und vereinigt sich nachher nur äusserst schwer wieder.

Ist nach der Incorporation Alles in gutem Zustande gewesen, so ist vorerst nichts weiter nöthig, als die Fortschritte der Amalgamation täglich mit der Tentadura zu verfolgen. Das sichere Zeichen für die Fortdauer derselben ist das Verhältniss der ceja zum cuerpo. So lange der Haufen arbeitet, findet man nämlich stets die ceja trockner als diesen, nur eine eben vollendete Trituration verursacht, dass dieser Unterschied auf kurze Zeit ganz wegfällt oder weniger deutlich wird. Man überlässt die Torta nun meist gänzlich sich selbst, bis der cuerpo so trocken geworden, dass man kein laufendes Quecksilber mehr mit den Daumen herauspressen kann. Das Ansehen der Probe ist jetzt gänzlich verändert. Anstatt der Kügelchen von Quecksilber, woraus früher die ceja bestand, findet man jetzt glänzende, krystallinische Blättchen von Amalgam, welche beim Reiben sich schwer oder gar nicht vereinigen, weil das Bindemittel, freies Quecksilber, fehlt. cuerpo bildet ein eisenfarbiges Conglomerat von Amalgamkrystallen, die nur lose zusammenhängen, sich zum Theil mit dem Schlieg vermischen und leicht vom Wasser mit fortgespült werden. Beim Reiben vereinigen sie sich aber leicht und bilden weisses glänzendes Amalgam, ohne auf der Jicara einen weissen Fleck von Quecksilberchlorür zu Es verlieren sich sogar schwache Anzeichen von früherer Hitze gänzlich, kommen aber augenblicklich wieder zum Vorschein, sobald neues Quecksilber in den Haufen gebracht wird. Es tritt oft der Fall ein, dass die ceja bei der Probe schon sehr trocken, während cler cuerpo noch beinahe flüssig ist. Es scheint, als ob dann kein Austausch von Silber und Quecksilber zwischen jenen beiden mehr Die Abhilfe ist sehr einfach, durch eine Trituration von stattfinde. 3-4 caidas wird augenblicklich die ceja flüssiger, der cuerpo entsprechend trockner werden. Lässt man den Haufen noch länger in Ruhe, nachdem der cuerpo schon ziemlich trocken geworden, so vermehrt sich die Quantität der trockenen ceia ausserordentlich, und end-

lich findet man gar keinen cuerpo mehr, da die ganz trocknen Amalgamtheilchen sich nicht mehr vereinigen können. Dazu lässt man es jedoch nicht gern kommen, sondern schreitet, sobald die Tentudura die oben erwähnte Beschaffenheit angenommen hat, zum Zusatz des Restes von dem nöthigen Quecksilber. Hierbei ist eine so kräftige Trituration, wie anfänglich, nicht erforderlich, weil das amalgamhaltige Quecksilber sich viel leichter und rascher zertheilt, als das reine flüssige Metall. Der Quecksilberzusatz beträgt jetzt im Ganzen 3 Pfund auf iede Mark Silber. Kurz nach der Incorporation dieses zweiten Zusatzes befinden sich ceja und cuerpo wieder fast ganz in demselben Zustande der Flüssigkeit, aber schon nach wenigen Stunden wird Es scheint nicht selten vorzukomerstere wieder trockner erscheinen. men, dass unmittelbar nach diesem neuen Zusatze plötzlich eine mehr oder weniger starke Hitze der Torta eintritt, ohne jemals vorher sich Der Grund ist schwierig zu finden; es scheint gezeigt zu haben. iedoch, dass sich diese Hitze während der vorigen Periode schon allmälig erzeugt hatte, ohne auf das schon sehr silberhaltige Quecksilber wirken zu können. Erst das neu zugesetzte, frische, wird augenblicklich übermässig stark angegriffen. Man muss dann mit äusserster Vorsicht die Torta mit Asche wieder, wie man sagt, erfrischen (refreicar), indem ein Ueberschreiten der erforderlichen Menge den entgegengesetzten Zustand, Kälte, erzeugt, die jetzt nur schwierig und langsam durch das Ausbleiben der Amalgamirthätigkeit angezeigt wird.

Die Torta wird nun wieder sich selbst überlassen und braucht im günstigsten Falle durchaus nicht gestört zu werden, bis zur vollständigen Amalgamation des dazu fähigen Silbers. Gewöhnlich sind indess noch 1—2 schwache Triturationen erforderlich, um die zu trockene ceja in den cuerpo zu führen und neue Erztheilchen mit dem Quecksilber in Berührung zu bringen.

Das Ende des Processes zeigte sich sehr scharf in der Tentadura, bisher war immer die ceja dem euerpo an Trockenheit voraus; jetzt aber nehmen sie plötzlich gleiche Beschaffenheit an, ja es kommt vor, dass bei einem kleinen Ueberschuss an Quecksilber der euerpo aus fast trocknem Amalgam zu bestehen scheint, während die ceja beim Zusammenschieben und leichten Reiben derselben in rollende Kugeln sich vereinigt. Um sich gänzlich zu überzeugen, dass alles Silber amalgamirt ist, giebt man eine neue Trituration und betrachtet den Process als geschlossen, wenn am folgenden Morgen im Zustande der ceja keine weitere Veränderung eingetreten ist. Man sagt, die Torta hat sich ergeben. Man lässt sie jetzt nicht gern mehr längere Zeit liegen. indem dadurch leicht, besonders bei Ueberschuss von Quecksilber, ein Theil desselben in zerschlagenes Quecksilber (de s'hecha) übergeht,

der sich von Tage zu Tage vermehrt und zu empfindlichen Silber- und Queckeilberverlusten führt.

Es bleibt noch übrig, die Torta zu erweichen, und zwar das Amalgam mit neuem Quecksilber, 1-2 Pfund auf die Mark, welches durch Trituration hineingebracht wird, den Schlieg aber mit Wasser. Dieses letztere wird in solcher Quantität zugesetzt, dass der Schlamm fast gänzlich flüssig wird. Sie ist dann zum Waschen fertig. geschieht in vielen Gegenden in Verwaschbottichen, ganz gleich denen, die zum Verwaschen der Rückstände von der Fässeramalgamation die-Verf. kennt dagegen durch den Augenschein nur eine andere Methode, das Verwaschen im Kasten und auf der Planilla. Der Apparat besteht aus einem 5 bis 6 Fuss langen, 21/9 Fuss breiten und eben so tiefen, starken hölzernen Kasten, dessen Sohle etwas geneigt steht : ein 2 Fuss hohes Brett theilt ihn in zwei gleiche Theile. läuft in zwei Falzen in der Mitte der langen Seiten bis auf den Boden In die obere Abtheilung stürzt ein ziemlich starker Wasserstrahl, füllt dieselbe und fällt über den oberen Rand des Brettes in die zweite Abtheilung. Diese hat in der unteren, kurzen Seitenwand des Kastens eine oblonge Oeffnung, pp. 10 Zoll hoch und 5 Zoll breit, welche bis zur Kastensohle hinabreicht. Den unteren Theil derselben setzt man während der Arbeit mit einem hölzernen 3-4 Zoll dicken Holzstück zu. Das Wasser füllt also die untere Abtheilung bis zu dieser Höhe und stürzt endlich über den Pflock in der unteren Oeffnung hinaus. Es gelangt nun auf die Planilla. Dies sind geneigte, oben offene Kanäle, je aus einem ganzen Baumstamm gehauen, von quadratischem Querschnitt, 11/2 Fuss lichter Weite und 6 Zoll Tiefe. Ihr Boden ist nicht eben, sondern hat Querrillen von 11/9 bis 2 Zoll Tiefe. Oben, in der Mitte und unten ist jedoch die Reihe dieser Rillen unterbrochen und hier befinden sich Vertiefungen von der Form eines Kugelausschnitts, welche die ganze Breite der planilla (oder auch canoa) einnehmen und zum Ausschöpfen des Quecksilbers dienen. Die Länge jeder einzelnen canoa beträgt 10-20 Fuss, und man legt gern so viel als möglich, 6-8, an, die eine in die andere ausmünden und ziemlich starken Fall, 1:10 ungefähr, haben. der letzten befindet sich ein Schlammsumpf, um die schwereren Rückstände zurückzuhalten. Die Arbeit besteht nun in Folgendem:

In jede Abtheilung des Kastens tritt ein Arbeiter mit blossen Füssen und Beinen. Der in dem oberen Kasten führt eine Krücke, mit der er allmälig sich den erweichten Schlamm heranzieht und ins Wasser stürzt. Dieser fällt dann bis auf den Boden des Kastens und muss durch Treten aufgerührt werden, damit das Wasser die leichteren Theile mit fortführe und nur Amalgam und die schwersten Erztheile zurückbleiben. Der Arbeiter in der unteren Kastenabtheilung muss

ebenfalls den Schlieg, der sich hier absetzen will, durch Treten aufrühren. Der grösste Theil des Amalgams bleibt in der oberen Kastenhälfte; ein nicht unbedeutender Theil geht jedoch mit dem Wasser fort, und zu seiner Auffangung dient die untere Kastenhälfte, die planilla, und endlich der Sumpf (tanque). Fortgerissen werden besonders die trockensten, also reichsten Amalgamkryställchen, die der Anfeuchtung durch das letzte Quecksilber entgingen. Man sieht daraus, dass eine gute Incorporation dieses letzten Zusatzes zur Erzielung geringer Silber- und Quecksilberverluste von Wichtigkeit ist. Je weiter nach unten auf der planilla, desto trockner wird also das darauf zurückbleibende Amalgam und man muss deshalb noch von Zeit zu Zeit einige Pfunde Quecksilber als Regen darauf verbreiten und dann die in den Rillen befindlichen Rückstände gut mit diesem Quecksilber durchreiben. Dabei wird die Wasserquantität etwas vermindert, weil sonst leicht das aufgerührte trockne Amalgam mit fortgerissen wird. ehe es mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Ist aller Schlieg verwaschen (mehr als 30 cgs. kann man nicht wohl auf einmal verarbeiten), so wird das Durchtreten im Kasten fortgesetzt, bis das Wasser fast klar abläuft, die Scheidewand der beiden Abtheilungen und endlich der Pflock, der die Abflussöffnung theilweise verschloss, herans-Das ausgeschiedene Amalgam, welches sich am Boden genommen. des Kastens findet, fegt man dann durch die untere Oeffnung bis auf Jetzt wird das Wasser wieder zum Theil abgestellt und dann die ganze planilla mit 6-8 Mann von unten nach oben tüchtig durchrieben, nachdem neues Quecksilber darauf verbreitet war. Findet man dann noch den Schlieg, welcher in den Rillen liegen geblieben, mit einem Rande von weissen Amalgamblättchen umgeben (die durch den fortwährenden Wasserzufinss bloegelegt werden), so wiederholt man die Operation. Endlich, wenn alles Amalgam mit dem Quecksilber vereinigt ist, giebt man wieder stärkeres Wasser und entsernt den Schlieg dadurch, dass man jetzt noch einmal, aber von oben nach unten die ganze planilla durchreibt. Amalgam und Quecksilber wird dann mit kleinen Bürsten bis in die runden Vertiefungen gefegt, mit kleinen Schalen herausgeschöpft und in einem starken Thon- oder Holzgefäss Hierin reinigt man es durch Umrühren unter Wasser von Sand und anderen fremden Theilchen, bis nichts mehr abgeschieden und das Wasser nicht mehr getrübt wird. Die ganze Masse wird dann gewogen und so der Quecksilberverlust (perdida) gefunden, wobei das im Amalgam befindliche Silber als Quecksilber berechnet Darauf schreitet man zum Auspressen des Amalgams. giebt dasselbe in einen 4-5 Fuss langen Beutel, dessen Spitze bis 1 Fuss Höhe aus Zwillich, das übrige aus Leder besteht. filtrirt das überschüssige Quecksilber ab und man befördert dieses anfänglich durch sanftes Anklopfen mit der Hand. Später, wenn sich das Amalgam im Beutel schon fester gedrückt hat, klopft man jedoch schärfer mit einem harten Holze und zwar nur an einer Seite des Beutels. Ist nur wenig Amalgam vorhanden, so setzt man noch eine volle Quecksilberflasche oben darauf, wodurch das Amalgam zusammengepresst wird. Soll das Silber schön weiss und rein ausfallen, so muss man auf das Auswaschen und Pressen des Amalgams die grösste Sorgfalt verwenden. Wenn das Auspressen nicht fortgesetzt wird, bis nur noch von Zeit zu Zeit ein Tropfen abfällt, so schmilzt das Amalgam beim Ausglühen an den Rändern, das Silber wird unförmlich und beschmutzt sich leicht an der Glocke. Gut ausgepresstes Amalgam enthält  $^{1}/_{8}$  Silber.

Nach beendigtem Auspressen wird das nun trockene Amalgam in Formen geschlagen, die sich nach der Form der Glocke richten. man eine größere Glocke von Bronze, so erzeugt man runde Scheiben. die durch einen Kreuzschnitt in 4 Theile zerlegt und zum Ausglühen pyramidenförmig aufgebaut werden. In kleinen Haciendas geschieht das Ausglühen in Quecksilberflaschen, deren Boden herausgeschlagen und deren obere Oeffnung mit der Schraube geschlossen wird. diesem Falle bildet man aus dem Amalgam Cylinder, deren Durchmesser etwas geringer als die lichte Weite der Flasche ist. Der übrige Ausglühapparat besteht aus einem flachen Herde, der über einem Wassertroge steht. Von seiner Oberfläche reicht eine eiserne oder bronzene Röhre vom Durchmesser der Glocke, den Herd durchbrechend, bis ins Wasser. Unter dieselbe setzt man ein Gefäss zum Auffangen des Quecksilbers. Ueber die obere Oeffnung legt man eine eiserne durchbrochene Scheibe, dann einen runden Barnstein, der aber nicht so breit sein darf, als die innere Oeffnung der Glocke, und der 2 - 21/2 Zoll Höhe hat, und stellt das Amalgam auf denselben. Darauf wird die Glocke oder Flasche über das Ganze gestürzt. Sie muss auf dem Rande der eisernen Scheibe genau aufsitzen und wird überdies mit feuchter Asche gedichtet, wodurch ein Entweichen der Quecksilberdämpfe ins Freie günzlich gehindert wird. Man stellt nun 4 oder 6 Barnsteine aufrecht in etwa 2-3 Zoll Entfernung um die Glocke umher und füllt den Zwischenraum mit einigen glübenden, endlich schwarzen Kohlen, so dass die Glocke nur allmälig erhitzt Man lässt die Kohlen niedergehen und füllt dann wieder auf. Nach drei- oder viermaliger Wiederholung und bei gehöriger Vorsicht ist dann das Silber gänzlich quecksilberfrei. Man hebt die Glocke nach dem Erkalten ab, nimmt das Silber weg, zieht die Schale mit dem abdestillirten Quecksilber aus dem Wasser und vereinigt die geringe Menge, die sich gewöhnlich zerschlagen hat, durch Reiben.

Das Gewicht des Silbers ist zugleich der zweite Theil des Quecksilberverlustes. Das Silber ist gänzlich fein, nur etwa gediegen Kupfer im Erze kann möglicherweise Verureinigung desselben verursachen. Die vorher beschriebene Einrichtung des Ausglühapparates findet man allgemein in Anwendung; der Cylinder unterhalb der Glocke wird jedoch auch wohl geschlossen und nur durch Wasser aussen gekühlt; man vermeidet dadurch, dass sich Quecksilber und Wasserdämpfe mischen, wobei etwas Quecksilber zerschlagen wird; es scheint dies indess von geringem Nutzen zu sein, da die Abkühlung in diesem Falle ein wenig unvollkommener sein wird, wie bei unmittelbarer Berührung der Dämpfe mit dem Wasser.

Die in Freiberg früher gebräuchliche Methode, nämlich den Rand der Ausglühglocke unmittelbar ins Wasser zu tauchen, hat der Verf. nirgends in Mexiko gefunden, und er glaubt, dass die eben beschriebene mehr Sicherheit gegen Explosionen gewährt. Der Kranz von Asche nämlich, mit dem die Fuge zwischen Glocke und Cylinder beschlagen wird, ist dicht genug, um die schweren Quecksilberdämpfe, die ohnehin der steten Abkühlung wegen keine bemerkliche Spannung erreichen können, vollkommen zurückzuhalten, lässt jedoch die atmosphärische Luft in genügender Masse durch, um ein stärkeres Aufsteigen des Sperrwassers im Cylinder bei plötzlicher Abkühlung der Glocke zu verhindern. Man kann den Quecksilberverlust beim Ausglühen auf 2 bis 3 Unzen pr. 100 Pfund Amalgam anschlagen, wenn man kleinere Partien ausglüht; beim Ausglühen von mehreren Centnern auf einmal wird er verhältnissmässig noch geringer.

Die Redaction der "Berg- und hüttenm. Zeitung" 1) macht im Hinblick auf vorstehende Arbeit von Nolte auf die von A. Grützner 2) gegebene Theorie der amerikanischen Amalgamation aufmerksam, welche auf der Bildung von Kupferoxydul beruht, und fügt ein Paar Schemata über diesen Process bei, welche sie der Güte Grützner's verdankt und wozu nur noch zu bemerken ist, dass darin der Einfachheit wegen die Verwandlung des wasserfreien schwefelsauren Kupferoxydes zu wasserhaltigem Kupfervitriol und Kupferoxydhydrat unter Wärmeentwicklung ausser Acht gelassen worden ist.

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 108.

<sup>2)</sup> A. Grützner, die Augustin'sche Silberextraction etc. Braunschweig 1851 p. 155.

## Theorie der amerikanischen Amalgamation.

Zuschläge und Be- standtheile des Haufens.	Entstehendes Agens.	Ausgeschiedene, z. Th. unbenutz- bare u. reactions- unfähige Verbin- dungen.	Ausbringen.
1. 4 (Na Cl) + 4 (Cu O, SO <sub>3</sub> ) = 2. 4 Hg + 5 (Cu Cl) =	4 (Cu Cl) + 2 (Cu <sub>2</sub> Cl) +	4 (NaO, SO <sub>3</sub> ) 2 (Hg <sub>2</sub> Cl)	

Wäre nicht Quecksilber in Ueberschuss vorhanden, so würde das Kupferchlorür, welches, in dem vorhandenen Kochsalze und Kupferchloride aufgelöst, den ganzen Haufen aufs Innigste durchdringt, bei erfolgendem Luftzutritt in die, nach vollständiger Sättigung mit Sauerstoff sehr wenig auf Schwefelsilber einwirkende Verbindung von Kupferoxyd und Kupferchlorid verwandelt werden nach der Formel:

In Folge des überschüssig zugefügten Quecksilbers wird aber. das entstehende Kupferoxyd sofort zu Kupferoxydul reducirt nach der Formel:

Das CuCl wird, wie oben angegeben, durch Silber, Schwefelmetalle oder Quecksilber zu Kupferchlorür reducirt; dagegen das CuS unter Luftzutritt zu CuO, SO<sub>3</sub> verwandelt.

Aus dieser Aufstellung geht hervor, dass wegen der grossen Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel eher Schwefelkupfer entsteht, als dass es wie das Schwefelsilber zersetzt werden kann, ferner dass die Zersetzung des Kupferchlorids zu Kupferchlorür, beziehentlich

Kupferoxydul durch Zusats von fein vertheiltem Kupfer, wie es z. B. im Kupferamalgam verhanden ist, sehr begünstigt 2 Atome Silber auch 2 Atome verloren gehen. werden wird, endlich dass im günstigaten Falle von den vorgelaufenen 6 Atomen Quecksilber auf die ausgebrachten

schläge und Bestandtheile des Haufens enthält, beigefügt werden: Der mehreren Uebersichtlichkeit wegen mag noch solgendes Schema, in welchem die oberste Reihe die Zu-

C1 + 2 Cu + 2 O  2 (Cu 0) + 2 Hg 2 Cu + 0 + 0 + 2 Hg Cu 0 Hg2 O 2 Cu + 0 + 2 Hg + 0 +  Cu S  + Cu S  Cu S  2 Hg	+ 2 Cn + 2 O 2 (Cu O) + 2 Hg 2 Cn + O + O + 2 Hg Cu O Hg2 O 2 Ag + 2 S 2 Cu + O + 2 Hg + O + 2 Ag + S + S 2 Cu + S Cu S Cu S 2 Hg 2 Ag	2 Hg	Hg <sub>2</sub> Cl Cu Cl	$2 H_g + Cl + 2 H_g + Cl + Cu + Cu + S$	2 (Hg <sub>2</sub> Cl) +	•	•			-			. 2 (Cu Cl)		$4 (Na \ 0.80_3)$ $. \rightarrow 2 Cu + 2 Cl + 2 Cu + 2 C$	 4 (Na O) + 4 SO <sub>3</sub> 2 (Cu <sub>2</sub> Cl) 2 (Hg <sub>2</sub> Cl)	•	Na+4 Cl+4 Cu+4 C+4 SO <sub>3</sub>	
HH + 9 HH 68 0	+ 2 Hg + 2 Hg + 2 Hg + 0 + 2 Ag + + 0 + 2 Ag + + 0 + 2 Ag +	2 H	Cu S	+ S	Cu <sub>2</sub> S			•	Cu + 0 + 2 H	Cu <sub>2</sub> O	1	C1+0+0	2 (Cu 0)	{	- 2 Cu + 2 C				
	Ag ← · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	od.	•			•	K	•	+ 0 + 8 <u>9</u>	Hg <sub>2</sub> O	}	) + 2 H	+ 2 Hg						

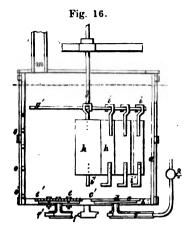
Der verwitterte und zersetzte Zustand der bei der Haufenamalgamation benutzten Erze ist für diesen Process von höchst wichtigem Einflusse, weil sich in Folge dessen schon metallisches Silber gebildet hat, welches sonst erst mittelst Kupferchlorid, Sauerstoff und metallischen Quecksilbers in der angegebenen Weise aus dem Schwefelsilber dargestellt werden muss. Ist nämlich metallisches Silber, wenn auch vielleicht mit Schwefelsilber verdeckt, in den Erzen enthalten, so braucht das Kupferchlorid nur die äusserste Oberfläche der Silbertheilchen in Chlorsilber zu verwandeln und das Quecksilber dieses letzteren wieder unter Calomelbildung in Metall zu zersetzen, um das darunter befindliche, nun mit ganz reiner und daher sehr leicht amalgamirbarer Oberfläche hervortretende Silbertheilchen sofort wieder aufnehmen zu können. Ja. es wird sogar unter solchen Umständen das Schwefelsilber von dem durch die Chlorsalze zur grössten chemischen Thätigkeit gereizten und dabei mit vollkommen reiner Oberfläche auftretenden Quecksilber direkt in Silberamalgam und Schwefelquecksilber zerlegt. ohne vorher eine Verbindung mit Chlor eingegangen zu sein. Immer aber wird bei verwitterten, gediegenes Silber enthaltenden Erzen der Quecksilberverlust geringer, als bei unzersetzten ausfallen, so dass trotz des beim Auswaschen noch in dem Schlamme zurückbleibenden Quecksilbers in einzelnen Fällen wohl der ganze Quecksilberverlust nicht mehr als 1 Theil Quecksilber auf 1 Theil ausgebrachtes Silber betragen kann. "Demnach beruht", sagt Grützner in seinem Werke 1), "das Princip der amerikanischen Amalgamation mehr auf einer Bloslegung der Oberfläche und Zersetzung des Schwefelsilbers in metallisches Silber, als auf einer Chlorsilberbildung."

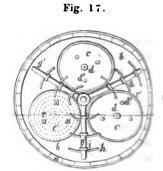
G. Küstel $^2$ ) beschreibt das Dampfquickfass von Veatch. Die Centralmill zu Carson River verarbeitet täglich 10 Tonnen Erz, welches chlorirend geröstet und in vier Dampfquickfässern von nachstehender Einrichtung amalgamirt wird: Das Fass (Fig. 16 und 17) ist  $4^1/_2$  Fuss hoch und 4 Fuss im Durchmesser weit. Die Seitenwand a besteht aus 2zölligen Dauben von Tannenholz, der Boden b dagegen ist aus Gusseisen gefertigt und hat drei runde Vertiefungen c mit einem Absatz c' zur Aufnahme eines durchlochten Deckels. Die Vertiefung c ist 18 Zoll im Durchmesser weit, hat eine Oeffnung d zum Einströmen des Dampfes und drei Löcher d' für die Schrauben e zur Befestigung des Deckels e'. Dieser Deckel ist aus Eisenblech gefertigt und mit sehr feinen Löchern versehen, durch welche der Dampf in das Fass dringt. Die Löcher sind 2 Zoll von einander entfernt. An der Welle g befinden sich drei Arme g' zur Aufnahme der Kupfer- oder

1) a. a. O. p. 157.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit 1863 Nr. 13; Polyt. Centraibl. 1863 p. 595-

resp. Eisenplatten h. Diese sind 20 Zoll lang, 10 Zoll breit und concentrisch gebogen; sie sind an die Hängezapfen i genietet, die in Eisenplatten die in Eisenplatten





schnitte der Arme passen und leicht heraus gehoben werden könnes. i' sind kupferne Rührer, welche an die Platte genietet sind. den Fassdeckel geht ein hölzerner Schlauch m., 10 bis 12 Fuss boch und mündet in einen Condensationskasten, um das mitgeführte Queck-Der Deckel ist so eingerichtet, dass die eine silber abzusetzen. Hälfte desselben ohne Umstände abgehoben werden kann, um das En einzutragen etc. Dieses wird aus dem grossen Erzkasten auf eine mit 10 Zoll hohem Rande versehene Plattform gelassen und mit Wasse Ist die Maschine im Gange, so wird das nasse Erz mit einer Schaufel bis zu ungefähr 2/3 der Höhe eingetragen, wozu 800 bis 1000 Pfund erforderlich sind, Im Fasse befinden sich 400 Pfund Quecksilber und etwas Wasser. Der Deckel wird dann geschlossen und der Dampf durch das Rohr f eingelassen. Der Dampf dringt durch e' in das Fass und bringt die ganze Masse in starke Bewegung. Ist aber die Pressung zu stark, so wird Erz sammt Quecksilber bis an des Deckel geworfen; ist sie zu schwach, so steigt das Quecksilber nicht hoch genug. Nach 81/e Stunden wird Wasser eingeführt, welches 1/2 Stunde später wieder durch die Spundlöcher o abgelassen wird.

Die Rückstände sind beinahe gänzlich entsilbert. Alle 24 Stunden wird das Quecksilber bei o' abgezogen und das Amalgam von der Kupferplatten mit kleinen eisernen Kratzen an langem Stiel abgenommen, ohne dass man die Platten heraus hebt. Diese Anquickfässer

haben den Vorzug, dass sie wenig Kraft erfordern, weil die Bewegung des Erzes und Quecksilbers mit wenig Dampf erreicht wird, während die Kupferplatten nur zur chemischen Action dienen und bei ihrer Lage mit Leichtigkeit das Erz durchfahren. Sie erfordern wenig Raum, weil ein Dampffass so viel verarbeitet, als sechs horizontale Fässer von 1000 Pfund Füllung. Zur Bedienung dieser vier Fässer wird in der Centralmill ein Mann verwendet. Die Nachtheile bestehen, so viel dem Verf. bekannt ist, hauptsächlich darin, dass die gelochten Platten e' zuweilen mit Amalgam verstopft werden, daher heraus genommen und gereinigt werden müssen, so wie auch, dass das Dampfrohr zeitweise bei f' geöffnet und nachgesehen werden muss, ob kein Amalgam sich dort abgesetzt hat.

Vogelsang 1) beschreibt die Silbergewinnung in Joachimsthal 2). Die reichen Silbererze werden direkt, die ärmeren nach vorherigem Schmelzen auf Stein der Extraction auf nassem Wege unterworfen. Eine Beschickung von 25 Centner Erz., 21/4 Centner Kies, 3,75 Centner gebranntem Kalk, 5 Centner Kalkstein und 3 Centner Schlacken wird in 24 Fuss hohen Schachtöfen verschmolzen und zwar setzt man in 24 Stunden etwa 45 Centner Erz. mit 1015 Kubikfuss Kohlen auf 100 Centner Erz durch. Durch Umrühren des flüssigen Steines mit 10-15 Proc. Glaubersalz ertheilt man ihm eine mürbe, erdige, zum Auslaugen sehr geeignete Beschaffenheit, indem das Glaubersalz während des Erstarrens die Bildung einer zusammenhängenden festen Masse erschwert und sich Eisenvitriol erzeugt, den man auslaugt. Zurückbleibende feste Stücke, fast reine Kobaltnickelspeisen, werden abgesiebt. Das ausgelaugte und getrocknete Mehl kommt mit den ungerösteten reicheren Erzen zur Extraction. Letztere in erbsengrossen Stücken werden im ungarischen Flammofen 4-6 Stunden unter stetem Durchkrählen und Znleiten von Wasserdampf zur Vermeidung einer Verstäubung vorgeröstet, dann mit 6-12 Proc. Kochsalz und 8-6 Proc. Eisenvitriol 4-6 Stunden chlorirend geröstet, gesiebt, in Bottichen mit heissem Wasser extrahirt, bis Schwefelnatrium im Waschwasser keinen Niederschlag giebt, und die gelösten Metalle durch Kalkwasser präcipitirt. Der etwas Silber enthaltende Niederschlag kommt zum Rohschmelzen der ärmeren Erze. Das extrahirte Röstgut wird nach dem Erkalten nochmals mit dem kalten Wasser ausgewaschen und in Extractionsbottiche gethan, auf deren Boden sich eine 4 Zoll hohe Schicht Reiser und darüber grobe Leinwand befindet. Zu Auflösung des Chlorsilbers verwendet man eine

<sup>1)</sup> Vogelsang, Preuss. Zeitschrift 1862 X p. 168; Berg- u. hüttenm. Zeitung 1863 p. 31.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 87; 1861 p. 83; 1862 p. 85.

Lösung von unterschweftigsaurem Natron, welche auf eine durchlöcherte hölzerne, über dem Erze schwimmende Scheibe fällt. Das Erz muss kalt sein, weil sich sonst das Natronsalz leicht zersetzt und Schwefelsilber bildet.

Die silberhaltige Lösung gelangt durch Hähne am untersten Ende der Bottiche in Fässer, in welchen das Silber durch Schwefelnatriumlösung als Schwefelsilber gefällt wird. Das Schwefelnatrium erzeugt man durch Zusammenschmelzen von Glaubersalz und Kohle und Kochen der mit Wasser behandelten Masse mit Schwefel zur Bildung von Mehrfach-Schwefelnatrium. Einfach-Schwefelnatrium bleibt immer mit Kohle gemengt, wodurch der Ausfällungsmoment verzögert und schwer wahrzunehmen wird. Die Fällung ist beendigt, wenn nach dem Absetzen des Niederschlages nicht mehr mit Schwefelnatrium, wohl aber mit essigsaurem Bleioxyd ein schwarzer Niederschlag erfolgt. Die klare Lauge wird mittelst eines Hebers abgezogen und dient, nachdem das Schwefelnatrium in unterschwefligsaures Natron umgewandelt, wieder zur Silberextraction. Das Schwefelsilber wird mit irdenen Töpfen ausgeschöpft, in Spitzbeutel gethan, ausgepresst, der Rückstand in kleine Stücke zerbrochen und diese gelinde auf Papier erwärmt, wobei Glaubersalz auswittert. Nachdem dieses mit Wasser ausgezogen, schwefelt man das Schwefelsilber auf einer mit Kalkbrei bestrichenen Eisenpfanne in einer Muffel bei schwacher Rothglühhitze ab, wobei die Masse nicht zusammenbacken darf, und schmilzt sie dann bei 66-80 Münzpfund Gehalt unter Zusatz von Eisenspänen in Graphittiegeln, indem man auf 200-300 Münzpfund Silber 20-80 Pfund Eisen nimmt, welches aber nicht ganz verzehrt Man erhält metallisches Silber und Schwefeleisen, welches wird. letztere nach dem Verwittern an der Luft ausgelaugt, von eingemengten Silberkörnern durch Absieben derselben befreit und dann als Zuschlag zu den folgenden Posten gegeben wird. Das Silber mit 0,94-0,985 Feine wird nochmals eingeschmolzen und so weit als nöthig raffinirt. Auf 1 Münzpfund Silber kamen im 1. Semester 1860 an Hüttenkosten für

 Rösten
 .
 .
 1 fl. 19 kr.

 Silberfällen
 .
 — , 33 ,

 Nacharbeiten
 .
 — , 27 ,

 1 fl. 79 kr.

Die Rückstände, welche mit den ärmeren Erzen verschmolzen werden, halten 10—12,6 Proc. Silber; der Verlust an Silber beträgt 1—2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Proc. Die hölzernen Extractionsgefässe saugen einen nicht unbeträchtlichen Theil Silberlösung ein.

Lavicky¹) berichtet über Silberextractionsversuche in Russland. Rösten mit Kochsalz, Extrahiren mit Wasser, dann mit unterschwefligsaurem Natron und Fällen mit Chlorcalcium — gab weniger günstige Resultate, als Patera's Methode²) — ähnlich wie die Kiss'sche, nur Fällen des Silbers durch Schwefelnatrium — und sollen mit derselben grössere Versuche angestellt werden. Das unterschwefligsaure Natron wird am zweckmässigsten dadurch bereitet, dass man Glaubersals mit Kohle glüht, das gebildete Schwefelnatrium in Wasser löst und in die Lösung schweflige Säure leitet.

G. Bischof<sup>3</sup>) hat auf ein neues Fällungsverfahren von Silber (in England) ein Patent genommen, das einfach darin besteht, die Silberlösung durch fein zertheiltes Eisen niederzuschlagen.

Poumarè de 4) beschäftigte sich mit der Untersuchung der Bedingungen, unter welchen die chlorirende Röstung der Silbererze auszuführen ist und giebt an, dass bei hoher Temperatur eine Verflüchtigung von Silber und auch eine unvollständige Chlorirung zu fürchten sei; letzteres rühre davon her, dass bei einer nicht sorgfältig überwachten Operation auf die Chlorirung eine Schwefelung folge. Der Verf. nimmt an, dass die Chlorirung das Resultat einer directen Einwirkung des Chlornatriums auf das gediegene Silber oder auf die Verbindungen des Silbers in den Erzen sei und hält die Gegenwart der Schweselsäure oder der schweselsauren Salze nicht nothwendig. stützt sich dabei auf folgende Versuche: Setzt man zu Quarzpulver 1 Proc. Feinsilber und 2 - 3 Proc. Kochsalz und erhitzt das Gemenge eine halbe Stunde lang bis zum Rothglühen, so wird das Silber vollständig in Chlorsilber übergeführt. Dieselben Resultate erzielt man mit Silberglanz und jedem anderen Silbererz, dagegen nicht mit geschwefelten Blei - und Kupfererzen. Der Sand lässt sich durch Thon ersetzen, ohne das Resultat zu verändern.

Blei-und Wassergehalt im Bergsilber<sup>5</sup>). Vielfältige Erfahrungen bei der Untersuchung und Bearbeitung obiger Hüttenproducte haben ergeben, dass dergleichen Silberblicke nicht selten unzureichend fein gebrannt und dann in der Regel an dem unteren Theile bleihaltig sind, wodurch beim Umschmelzen, wenn auch der obere aufgetriebene Theil der Probe nach völlig hochhaltig erscheint, das Silber für die Verarbeitung spröde und für chemische Zwecke verunreinigt wird. Silberblicke, welche im Silbergehalte zwischen oben

<sup>1)</sup> Lavicky, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 427.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 85.3) D. Jahresbericht p. 189.

<sup>4)</sup> Poumarède, Répert. de chimie appl. 1863 p. 303.

<sup>5)</sup> Dingl. Journ. CLXVII p. 317; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 303; Polyt. Centralbl. 1863 p. 485.

und unten differiren und unter 997 halten, sind auch stets etwas bleihaltig. Ein weiterer Uebelstand resp. Verlust findet in zahlreichen
Fällen durch einen Wassergehalt in den porösen oberen Theilen der
Silberblicke statt; derselbe entsteht durch das Ablöschen oder Reinigen nach dem Abtreiben und die nicht hinreichend vorgenommene
Abwärmung der Silberstücke. Beispiele haben gezeigt, dass dergleichen Silberblicke beim Zerhauen einen reichlichen Theil Wasser ausspritzten und nach dem Auftrocknen einen Verlust von mehreren
Lothen ergaben; vor diesem letzteren Nachtheile kann man sich nur
durch die beim Einkauf bedungene Abwärmung schützen, sowie bei
Silberblicken, welche eine auffallende Verschiedenheit im Silbergehalte
zwischen oben und unten zeigen, jedesmal die Umschmelzung erforderlieh ist, um den wirklichen Feingehalt constatiren zu können.

R. Böttger¹) giebt folgende Notiz über den Silberver-brauch in der Photographie. Welche Quantitäten Silber jährlich in den Zweigen der Photographie und zu galvanoplastischen Zwecken consumirt werden mögen, kann man schon daraus schliessen, dass allein die Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt im Jahre 1862 über 5400 Kilogr. feinsten Kornsilbers in einem Betrage von 286,000 Gulden, an chemische Fabriken geliefert hat, die dasselbe zur Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd oder Höllenstein für obige Zwecke verwenden. Dagegen wird aber auch in genannter Anstalt ein guter Theil der edlen Metalle, für Rechnung der betreffenden Künstler, aus den Abfällen zurückgenommen, die man früher wenig oder gar nicht beachtete.

Miller<sup>1</sup>) ermittelte die Grösse der Abnutzung der Silbermünzen. Die durchschnittliche Abnutzung per Jahrhundert betrug bei englischen Kronen (5 Schill.) 5,5—7,46 Proc., bei halben Kronen 14,17 bis 15,92 Proc., bei Schillingen 26,55—29,96 Proc. und bei halben Schillingen 37—45 Proc.

#### Gold.

Die Revue universelle!) beschreibt die Goldgewinnung aus Sand und Quarz in Sardinien. Der Erfolg der Goldgewinnung aus Erzen hängt grösstentheils von der mehr oder minder kost-

<sup>1)</sup> R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1863 p. 63.

<sup>2)</sup> Miller, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 272; Dingl. Journ. CLXVII p. 155.

<sup>3)</sup> Révue universelle, 6 année, 1862, 6 livraison p. 547; Berg- u. hüttenm. Zeit, 1863 p. 342.

spieligen Bearbeitung ab, weil dieses Metall in den Erzen sehr ungleich vertheilt ist und man sich häufig gezwungen sieht, viel unhaltiges Gestein mit zu verarbeiten. Seit undenklichen Zeiten werden in Piemont sehr arme Goldlagerstätten ausgebeutet; zum Verwaschen des Sandes verwendet man Zigeuner, welche jeder 50-140 Cents Gold mit sehr einfachen Apparaten gewinnen. Dieser Apparat besteht aus einem 5 Fuss langen und 2 Fusse breiten Brete, in welches in kurzen Zwischenräumen Rillen von 1/2 Zoll Tiefe eingeschnitten sind. oberen Theile befestigt man einen Trog mit einem Siebe, um Staub und Sand zu trennen. Das Bret wird in eine geneigte Lage gebracht. der mit Kies häufig gemengte Sand mit einer Schaufel in den oberen Kasten geworfen, durch welchen ein Wasserstrahl fliesst, der die Tafel ihrer ganzen Länge nach dünn bedeckt. Das leichtere wird durchgeschlämmt, während das schwerere Gold in den Rillen liegen bleibt, welche von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Den Inhalt bewahrt man für die folgende Arbeit auf. Diese besteht darin, dass man das Waschgut in eine schwach wie ein Uhrglas ausgehöhlte runde Holzschüssel von 2 Fuss Durchmesser bringt, in deren Mitte sich eine Vertiefung wie ein Fingerhut befindet. Der Goldwäscher nimmt diese Arbeit am Ende jedes Tages vor, er füllt dann die Schüssel mit 3 Pfd. des concentrirten Waschgutes und sammelt den Goldgehalt in der Mitte der Schüssel durch rasches Drehen und Neigen derselben von einer Seite zur anderen an.

Die goldhaltigen Quarze werden mit der Hand möglichst von der Gangart geschieden und darauf zwischen Gneismühlen zerkleint. Amalgamirmühlen sind sehr einfach, sie bestehen aus zwei Mühlsteinen von dichtem Gneis, von 21/2 Fuss Durchmesser, der untere Stein ist fest, der obere beweglich; das Ganze ist in einem hölzernen Bottich eingeschlossen, der nahe 5 Eimer Wasser fasst. Man bringt auf einmal 10 bis 15 Pfd. zerkleintes Mineral in die Mühle, wo dasselbe mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Alle Stunden wird die Mühle besetzt, ohne ihre Bewegung zu hemmen. Durch den Boden des Fasses lässt man das Wasser mit dem Erzpulver aussliessen, während das Amalgam darin bleibt. Dann fügt man frisches Wasser zu und die Operation beginnt von Neuem, bis das Quecksilber mit Gold gesättigt ist. Jede Mühle erhält 8 Unzen Quecksilber und nur bei sehr reichen Erzen wird das Amalgam öfter als einmal die Woche herausgenommen. Es wird mit einem eisernen Löffel herausgehoben. ausgepresst und in einer Retorte abdestillirt. Diese Methode ist sehr interessant, nicht wegen der Vollkommenheit, sondern wegen der Einfachheit der Apparate und derjenigen des erforderlichen Betriebskapitals. Auch in Californien und Ausstralien würde dieses Verfahren zweckmässig sein, weil man bei der Verfolgung der Gänge leicht die Anlage von einem Ort zum anderen verlegen kann.

Thompson¹) giebt ein einfaches Verfahren der Prüfung der Goldkiese auf ihren Werth an. Man legt in die Mitte einer Theetasse ein kreisförmig geschnittenes Kartenblättchen mit einer so grossen Oeffnung in der Mitte, dass ein zu prüfendes Kiesstückehen eben nicht durchfällt, wenn man dasselbe darauf legt. Thut man unter die Karte etwas Quecksilber und erwärmt die Tasse etwa ½ Stunde lang etwas, so amalgamiren sich die Goldtheilchen auf der Oberfläche des Kieses, werden weiss und nehmen beim Ueberreiben mit einem Kameelhaarpinsel oder einer Federfahne ein spiegelndes Ansehen an. Mittelst einer Loupe werden dann die weissen Stellen beobachtet und nach ihrer Menge der Werth des Erzes taxirt.

Die Revue universelle<sup>2</sup>) beschreibt die Zugutemachung goldhaltiger Schwefelkiese zu Morghen (in Sardinien). Zweiundzwanzig Kilometer von Vogegna an der Simplonstrasse gewinnt man göldische Schwefelkiese, welche auf Gängen mit Bleiglanz, Quarz und anderen Schwefelungen einbrechen und das Gold gediegen enthalten. Die Gänge streichen von Süd-Ost nach Nord-West und fallen beinahe vertikal ein. Die Erze werden wie folgt amalgamirt:

35 Kilogr. Erz kommen mit 360 Grm. Quecksilber, etwas Kalk und viel Wasser in eine Mühle, die pro Minute 40 Umläufe macht. Der Mühlstein macht 20 bis 25 Umläufe, wenn der Brei consistent zu werden anfängt. Die Bewegung der Mühle geschieht durch einen Pferdegöpel. 35 Kilogr. Erz kommen 3 Mal, jedesmal 8 Stunden in die Mühle. Das Etablissement umfasst 82 Mühlen und beträgt der Quecksilberverlust auf 29,32 Kilogr. Quecksilber, womit sämmtliche Mühlen besetzt werden, 500 Grm. Das Amalgam wird ausgewaschen, durch Leder gepresst und dann unter starkem Drucke erhitzt, wobei noch ein Theil Quecksilber gewonnen wird. Die Amalgamkugeln werden in Quantitäten von 10 Kilogr. abdestillirt. Das Ausglühmetall besteht in 100 Th. aus

72,55 Gold 26,61 Silber 0,84 Kupfer.

Der Verlust wird auf 20 Procent des Goldgehaltes der Erze geschätzt.

<sup>1)</sup> Thompson, London Journal of arts, 1862 p. 238; Dingl. Journ. CLXVII p. 154; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 271; Polyt. Centralbl. 1863 p. 346; Polyt. Notizbl. 1863 p. 59; Chem. Centralbl. 1863 p. 990.

<sup>2)</sup> Revue universelle 1862, 6 livraison p. 545; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 320.

Patera 1) berichtet über die Extraktion des güldischen Silbers aus Erzen. An guten Methoden, silberfreies Gold und goldfreies Silber aus den Erzen zu extrahiren, ist bekanntlich kein Mangel. Plattner lehrte das Gold aus den armen Arsenikabbränden mit Chlorwasser auszuziehen 2). Das Silber lässt sich aus den Erzen und Hüttenprodukten, je nach der Natur derselben oder ihrer chemischen Vorbereitung, durch Ammoniak, Kochsalz, unterschwefligsaure Salze, ja selbst durch heisses Wasser, vollständig auslaugen, wie aus den Arbeiten Rivero's, Gmelin's, Augustin's, Percy's, Ziervogel's, Patera's u. a. bekannt ist 3).

Kommt jedoch in dem Erze eine Legirung von Gold und Silber vor, so genügt keine der angeführten Methoden. Das Ausbringen an Gold und Silber ist immer ein ungenügendes. Die unterschwefligsauren Salze, welche bei der Silberextraktion so vortreffliche Dienste leisten, und welche Percy auch zur Extraktion des göldischen Silbers vorschlug, entsprechen in dieser Hinsicht auch nicht vollkommen; es bleibt ein ansehnlicher Theil der edlen Metalle, namentlich des Goldes, im Rückstande. Es blieb bis jetzt nichts übrig, als abwechselnd beide Metalle für sich getrennt zu extrahiren. Man gewann z. B. zuerst das Silber nach der Augustin'schen oder der Ziervogel'schen Methode und dann erst das Gold nach der Plattner'schen, oder umgekehrt, aber immer blieb im Rückstande wieder göldisches Silber, so dass es nöthig war, die Operationen zu wiederholen oder die Rückstände durch Schmelzen zu concentriren. Die Erklärung liegt darin, dass die beiden Metalle Gold und Silber durch keines der genannten Auflösungsmittel zugleich aufgelöst werden; es bildet sich an der Oberfläche der aufzulösenden, im Erze vorhandenen Legirung immer eine in dem Lösungsmittel unlösliche Schicht, welche die vollständige Auflösung verhindert. Behandelt man z. B. göldisches Silber mit Chlorwasser, so wird sich ein Theil Chlorgold auflösen, doch wird die gebildete Chlorsilberschicht der weiteren Einwirkung des Lösungsmittels eine Grenze setzen, und löst man das Chlorsilber wieder in Ammoniak, Kochsalz oder unterschwefligsauren Salzen, so bekommt man bald wieder eine Oberfläche von metallischem Gold, welche wieder den inneren Kern der Legirung vor weiterer Einwirkung schützt. Bei reichen Erzen kann man durch abwechselnde Wiederholung der einzelnen Auflösungen dem Ziele nahe kommen, doch bei armen Erzen

<sup>1)</sup> Patera, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1863 Nr. 21; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1594; Dingl. Journ. CLXIX p. 473; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 336; Polyt. Notizbl. 1863 p. 286.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 95; 1861 p. 89 u. 91.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 87; 1861 p. 83; 1862 p. 85. Wagner, Jahresber IX.

werden die Kosten zu gross, und man muss den Rückhalt an edlem Metall verloren geben.

Der Verfasser suchte lange ein gemeinschaftliches Lösungsmittel für Gold und Silber und fand dasselbe endlich ganz naheliegend. Ein Blech von göldischem Silber wird von einer concentrirten Kochsalzlösung. welche mit Chlorgas gesättigt ist, vollkommen aufgelöst. geschieht auch bei göldisch-silberhaltenden Erzen. Es bedarf einer einfachen Röstung und Laugung mit diesem Lösungsmittel, um ein ganz ungewöhnliches Gold- und Silberausbringen zu erzielen. Ein Erz mit 1,24 Münzpfd. göldischem Silber im Centner gab einen Rückstand mit 0.019 Münzpfd. Von einem Stein mit einem Halte von 0.19 Münzpfd. Goldsilber im Centner blieb nach dem Extrahiren ein Rückstand mit 0,002 Münzpfd. In beiden Fällen hätte das Ausbringen noch erhöht werden können, weil die abfliessende Lauge noch deutliche Reaction auf Gold und Silber gab. Durch dieses Lösungsmittel muss es gelingen, arme göldisch-silberhaltige Erze mit Gewinn zu verarbeiten, ohne sie erst durch Verschmelzen zu concentriren, und ohne namhafte Metallverluste befürchten zu missen.

Rössner 1) nimmt gegen vorstehende Arbeit Patera's die Anwendung der chlorhaltigen concentrirten Kochsalzlauge zur Extraktion von Gold und Silber als sein von ihm schon vor längerer Zeit angegebenes Verfahren in Anspruch und theilt Details über dasselbe mit. Werden silber - und goldhaltige Geschicke mit Kochsalz geröstet, so bilden sich Chlorsilbernstrium, Ag Cl + Na Cl, und Goldoxydnatron-Chlornatrium AuO2, NaO + NaCl, welches erstere in heisser Kochsalzlauge löslich ist, letzteres dagegen nur ganz wenig, etwas mehr bei Anwesenheit von Eisenchlorür, gar nicht bei Anwesenheit von basischem Eisenchlorid, wie sich solches bei der Augustin'schen Extraktion bildet. Zwar lässt sich aus dem bei letzterer erfolgenden entsilberten Rückstande das Gold nach Plattner's Methode mittelst Chlorgases auflösen, allein es bedarf dazu eines bedeutenden Ueberschusses davon, die Arbeiter werden belästigt, die hölzernen Gefässe leicht zerstört etc. Vortheilhafter bedient man sich zur Extraktion des Goldes eines Gemisches von kalter Chlornatriumlösung und Chlorwasser, welche kräftig lösend wirkt und das Gold gegen alle fällenden Einflüsse im Bereiche der Extraktionsgefässe schützt. Aus der erwähnten Goldlösung wird, wie bei Augustin's Verfahren, das Gold durch Kupfer gefällt. Das Cementgold ist immer etwas silberhaltig. Ein Bleigehalt der Geschicke schadet nichts. Hierauf replicirt Patera?) und weist nach, dass seine

2) Patera, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 427.

<sup>1)</sup> Rüssner, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1863 Nr. 25; Dingl. Journ. CLXX p. 154; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 336.

Lösungsmethode nicht identisch sei mit der Rössner'schen; erstere bezwecke eine gemeinschaftliche gleichzeitige Gewinnung von Gold und Silber, letztere eine getrennte. Patera hat schon 1855 mit Chlor imprägnirte Kochsalzlauge als Lösungsmittel benutzt. Die Abweichungen beider Methoden werden in Kürze angegeben.

Knaffl¹) macht Mittheilungen über das Goldamalgam. Durch Eisenvitriol oder salpetersaures Quecksilberoxydul gefälltes Goldamalgamirt sich wegen zu feiner Vertheilung nur schwierig und schwimmt auf dem Quecksilber; leichter amalgamirt sich das durch arsenige Säure oder das durch Auflösen des Goldchlorids in Amylalkohol und Kochen der Lösung in kleinen glänzenden Oktaëdern sich abscheidende Gold. In dem Amalgam findet eine Bildung von Goldkrystallen schon bei 180°C, statt, auf deren Form weniger die Menge Quecksilber, als die Form des Gefässes Einfluss hat.

#### Platin.

Heraeus<sup>2</sup>) theilt seine Erfahrungen über das Schmelzen des Platins mit Kohle mit: Die Angaben Aubel's 3) über die Schwelzbarkeit des Platins mittels Holzkohlen im Eisenhohofen werden berichtigt, indem die beobachtete Schmelzbarkeit bei der Berührung mit Kohle wahrscheinlich durch eine Bildung von Kohlenstoffplatin veranlasst ist. Es gelang dem Verf. nicht, Platin von einem halben Millimeter Stärke mittelst des Knallgasgebläses, welches zum Schmelzen grosser Quantitäten Platin in dessen Etablissement (Platinschmelze und chemisches Laboratorium zu Hanau) dient, mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Sauerstoff und atmosphärischer Luft einerseits und von Leuchtgas andererseits, ersteres unter einem Drucke von 6-8 Centim. Quecksilbersäule eingeführt, zu schmelzen. Da Aubel nur mit atmosphärischer Luft und einem geringeren Drucke schmolz, so hat derselbe wahrscheinlich Kohlenplatin erzeugt. In einem gewöhnlichen Schmelzofen lässt sich Platin in Partien von 1 Pfd. im Kohlentiegel zum König schmelzen, welcher spröde und blasig ist. Letztere Beschaffenheit hat man wohl für ein Spratzen gehalten, welches bei

<sup>1)</sup> Kn affl, Dingl. Journ. CLXVIII p. 282; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1032; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 303; Chem. Centralbl. 1863 p. 711; Polyt. Notizbl. 1863 p. 201.

<sup>2)</sup> Heraeus, Dingl. Journ. CLXVII p. 132; Répert. de chimie appl. 1863 p. 134; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 256; Polyt. Centralbl. 1863 p. 344.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 93.

reinem Platin aber nur dann eintritt, wenn man mit einem schwachen Sauerstoffdruck von etwa ½ Centim. Quecksilbersäule arbeitet und durch eine weitere Ausmündungsröhre genug Sauerstoff zuführt. Der Regulus ist dabei ganz dicht, nur da, wo die Gasentwickelung stattgefunden hat, ist Korn und ausgetretenes Metall blasig. Ohne Einpressen von Sauerstoff tritt aber ein Spratzen nicht ein. Ein Verflüchtigen des Platins, wofür Aubel warnt, hat Heraeus in seiner mehrjährigen Praxis noch niemals bemerkt.

Aubel¹) antwortet auf vorstehende Bemerkungen. Zunächst werden die Angaben von Heraeus, dass Aubel bei seinen Versuchen statt reinen Platins nur leicht schmelzbares Kohlenplatin vor der Form eines Eisenhohofens zum Fluss gebracht habe, von Letzterem widerlegt und auf Grund der Aussprüche von Autoritäten nachgewiesen, dass sich im schlimmsten Falle Kieselplatin, aber kein Kohlenplatin hätte bilden können. Aubel glaubt auf Grund seiner, mit aller Vorsicht wiederholten Versuche annehmen zu können, dass unter passenden Verhältnissen die wahre Schmelzhitze des Platins sowohl im Eisenhohofen, wie im Rachette'schen Ofen²) zu erreichen steht. Das Spratzen des Platins, welches nach Deville von einer Aufnahme und Entlassung von Sauerstoff herrühren soll, hat nach Aubel seinen Grund in der durch plötzliche Erkaltung der Oberfläche veranlassten Contraktion derselben und hierdurch in der Auspressung im Innern noch vorhandener flüssige Theile.

Auch Th. Richter<sup>3</sup>) theilt über das Platinschmelzen mit Holzkohle seine Meinung mit. Nach Chevenix und Descotil schmilzt Platin in Berührung mit Kohle durch Bildung von Kohlenstoffplatin; nach Boussingault wird das Schmelzen des Platins nicht durch Aufnahme von Kohlenstoff, sondern von Kiesel bedingt. Nach Richter's Untersuchungen schmilzt beim Glühen in Russ oder Zuckerkohle in einem Thontiegel während 48 Minuten im Sefström'schen Ofen das Platin und enthält Kohle, aber kein Silicium, während das nur in einem Thontiegel erhitzte Platin nicht geschmolzen war. Wahrscheinlich hat Boussingault bei seinen Schmelzversuchen ein sehr iridiumhaltiges Platin angewandt. Die von Aubel beobachtete Schmelzung von Platin vor der Form eines Eisenhohofens ist auch nach Richter wahrscheinlich durch die Bildung von Kohlenstoffplatin veranlasst, worauf auch Heraeus aufmerksam gemacht hat.

<sup>1)</sup> Aubel, Dingl. Journ. CLXVIII p. 29; Répert. de chimie appl. 1863 p. 134; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 272.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1864 p. 23 u. 154.

<sup>3)</sup> Th. Richter, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 195.

H. Deville und Troost<sup>1</sup>) überzeugten sich von der Porosität des Platins, sowohl des durch Compression aus Platinschlamm dargestellten, wie des durch Schmelzen erhaltenen. Ein Platinrohr, das von einem Porcellanrohr umgeben war, erhielt Luft, das Porcellanrohr Wasserstoffgas. Bei einer Temperatur von 1100° ergab sich, dass die Luft im Platinrohre reicher an Stickstoff geworden war und der Sauerstoff sich durch Wasserdampf ersetzt fand; bei noch höherer Temperatur war nicht allein aller Sauerstoff verschwunden, sondern der freie Wasserstoff erschien auch mit Stickstoff gemengt.

C. A. Grüel2) (in Berlin) macht auf die Schweissbarkeit des (von den französischen Fabriken gelieferten) Platins aufmerksam. Es geschieht oft, dass Platintiegel beim Entleeren und Reinigen durch Anwendung scharfer Instrumente beschädigt, mechanisch verletzt werden; ein Schaden, der meist durch Goldlöthung reparirt zu werden pflegt; eben so, wenn der Tiegel durch chemische Operationen legirt und durchlöchert worden ist. Die Platin - Elektroden an Wasser - Zersetzungsapparaten, gewöhnlich schmale oblongische Bleche, findet man mit Drähten versehen, entweder angelöthet oder so befestigt, dass der Draht einigemal hin und her durchgesteckt und schliesslich umgebogen ist. Die Verlängerung eines Platinbleches ist etwa dadurch bewerkstelligt, dass die zu vereinigenden Blechränder umgefalzt, dann in einander gehängt und nach dem Zusammenhämmern noch mit Kernpunkten versehen wurden, damit sie sich nicht so leicht abtrennen sollen. wodurch beiläufig an der betreffenden Stelle eine vierfache Blechstärke entstanden und verschwendet ist. Diese Procedur ist besonders häufig an den Elementen der Grove'schen Ketten zu bemerken, deren Reparatur-Bedürftigkeit zunimmt, je öfter die Bleche hin und her gebogen, ihren Zusammenhang mit dem Contact am oberen Ende verlieren oder auch oftmals geknittert seitlich einreissen und unten abbrechen. Eine solche Reparatur kann mittelst der Schweissung ohne Mühe so vollendet ausgeführt werden, dass die beschädigten Stellen gar nicht einmal aufzufinden sind. Ebenso ist die Vereinigung der Bleche mit Drähten durch einen einzigen richtig geführten Hammerschlag auf das vollkommenste erreicht. Es kommt nur darauf an, dass die zu vereinigenden Stellen absolut rein metallisch und vollkommen weissglühend seien, wenn das Löthrohr, der Amboss und Hammer richtig bereit stehen, um im rechten Augenblick zusammen zu wirken. Legirte Stellen werden, weil sie nicht willig schweissen, am besten ganz weggeschnitten, wenn dadurch auch die auszubessernde Stelle

<sup>1)</sup> Répert. de chimie appl. 1863 p. 236.

<sup>2)</sup> C. A. Grüel, Dingl. Journ. CLXX p. 284; Polyt. Centralbl. 1864 p. 66.

an Umfang gewinnen sollte, doch gehört zu Schalen, Tiegeln, Röhren eine passend geformte feste Unterlage, und diese muss vor dem Schlage eine Stellung haben, die dem Platin bei seiner ohnehin geringen Wärmecapacität die volle Glühhitze nicht entziehen kann. Drähte und Blechschnitzel lassen sich durch die Schweissung mehrfach doubliren, dann durch Hämmern, Auswalzen, Ausziehen, in Drähte und Bleche von jeder gewünschten Form bringen, ein Umstand, der vortheilhaft genug ist, da die Abschnitte kaum die Hälfte des Metallwerthes haben und die zu einem bestimmten Zweck eben benöthigte Blech- oder Drahtform in Ermangelung besseren Vorraths sich in wenigen Minuten herstellen lässt.

Guyard¹) behandelt die Platinrückstände auf folgende Weise: Schmelzen mit Soda und Natronsalpeter, Ausziehen mit Wasser, Lösung des Rückstandes in Königswasser, Fällen des Pl, Ir, Rh, Ru, Pb und Cu durch Schwefelwasserstoff, Ausziehen des Kupfers und grossentheils auch des Pb durch concentrirte Schwefelsäure, Lösen des Rückstandes in Königswasser oder Salpetersäure, Fällen mit Salmiak nach der gewöhnlichen Methode.

# Kupfer.

F. A. Abel und F. Field<sup>2</sup>) analysirten das Kupfer des Handels<sup>3</sup>). Diese Analysen haben gezeigt, dass die in nachstehenden Tabellen verzeichneten Kupfersorten fast stets Arsen und Silber, sehr häufig Wismuth (namentlich bei Kupfer aus kiesigen Erzen), Antimon weniger oft, Blei sehr selten in raffinirtem oder unraffinirtem Scheibenkupfer, aber fast immer im ausgewalzten Kupfer, Eisen fast nie im raffinirten Kupfer enthalten. Das Wismuth fehlt in allen schwefelhaltigen Kupfererzen mit wenigen Ausnahmen nie, findet sich aber nicht in den oxydischen und gesäuerten Erzen (Libethenit, Tagillit, Dioptas, Chrysokoll, Rothkupfererz, Malachit und Lasur) und im Gediegenkupfer. Zur Bestimmung der geringen Mengen Antimon, Arsen und Wismuth in grossen Quantitäten Kupfer sind von dem Verfasser besondere in der Quelle näher beschriebene Methoden angewandt.

Guyard, Compt. rend. LVI p. 167; Dingl. Journ. CLXIX p. 278;
 Polyt. Centralbl. 1863 p. 1236; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 440.

<sup>2)</sup> F. A. Abel u. F. Field, Chemic. Soc. Quarterly Journal XIV p. 290; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 358; Dingl. Journ. CLXX p. 450; Polyt. Centralbl. 1863 p. 868; Berg. u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 386.

<sup>3)</sup> Aeltere Kupferanalysen sind zusammengestellt in B. Kerl, Metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. 1861, Bd I p. 704—706; ferner in Percy, Metallurgy, London 1861, Vol. I p. 503 (deutsche Bearbeit. v. F. Knapp, Bd. I p. 459).

Kupfersorten,	Λķ	γγ	Sp	æ	યુ	. SS	Fe
I. Barren - und Blasenkupfer.	a, the						1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Chile, Barren	stimmt	Spr. bis 0,50	Spr. bis 0,50	Spr.	ı	1	0,08 bis 1,64
Metzuhklan Kupfer		Spr.	i	Spr.	1	ı	1,32
Neumexikanisches Kupfer		.	ì	.	I	I	0,42
Spanisches Kupfer		0,25 bis 3,31	Spr. bis 0,70	Spr. bis 0,04	Spr.	i	Spr. bis 0,35
Schwedisches Kupfer Nr. 1.		0,25	0,20		.	1	0,31
		1	Spr.	i	1	ì	0,20
Manilla-Platte		1,24	0,65	0,05	1	I	Spr.
Buenos-Ayres		0,31	0,17	0,10	ı	l	Spr.
		i	1	ı	1	1	0,76 bis 1,01
Chile. Italienische Gesellschaft		1	0,03 bis 0,04	i	١	١	0,03
Spanisches Kupfer		Spr. bis 0,63	ı	1	ı	!	Spr. bis 0,06
Italienisches Kupfer		1	1	Spr.	1	ı	Spr.
Toskanisches Rosettenkupfer		1	I	Spr.	1	١	Spr.
Russisches Kupfer (C. C. N. D.)	2	0,11	i	Spr.	1	I	.
s s Nr. 2.		1	ì	. 1	1	j	0,30
Ungarisches Kupfer	2	0,36	0,22	Spr.	1	١	Spr.
" Rosettenkupfer		90,0	0,12	.	1	1	
Australien, Burra-Burra	2	0,02	1	ı	i	١	*
* Kapunda		0,01	ı	١		l	
Obernsee	0,07	0,01	ì	1	-	1	
Norwegen (Atenfjord)	Spr.	1	ı	1	1	l	•
Nordamerikanisches Kupfer	0,22	1	ı	i	1	I	•
, Nr. 2.	90,0	ı	Spr.	1	1	l	
, Nr. 9.	Spr.	1	1	1	1	ı	•
Englisches Ziegelkupfer	Spr.	0,07	ı	0,02	!	1	
" beste Auswahl Nr. 1.	0,03	0,03	ı	0,05		ı	
	0,02	0,04	1	0,04	1	1	•

	3	0,22	0,02	1	0,01	Spr.	.20	*
Spr.	Spr.	0,13	0,02	1	0,07	Spr.	Nr. I.	Bolzen
1	1	0,38	0,05	3	0,12	0,03	. 9	! ' <b>:</b>
1		0,15	Spr.	3	0,06	0,05	a oc	
3	1	0,40	0,10	Spr.	0,10	0,03	3 7.	•
3	1	0,18	0,18	0,01	0,10	0,06	3 6.	4
•	ı	0,25	0,13	1	0,09	0,05	3 0.	:
*	1	0,05	0,04	1	0,14	0,02	3 A	3
•	1	0,08	0,06	Spr.	0,12	0,07	3 3.	1
	1	0,15	0,09	0,02	0,08	0,05	3 22	*
Spr.	ł	0,07	0,13	Spr.	Spr.	0,07	Nr. 1.	Platten
							latten- und Bolzenkupfer.	II. /
3	1	1	0,04	1	0,06	0,03	, 17.	•
•	1	1	Spr.	0,02	0,04	0,02	, , 16.	•
3	1	1	0,12	ļ	0,10	0,05	1 15.	•
3	1	!	0,12	Spr.	0,14	0,05	1 , 14.	3
•	1	ı	0,13	Spr.	0,12	0,05	, 13.	•
	ı	ı	0,12	Spr.	0,15	0,05	, , 12.	,
•	I	l	0,17	Spr.	0,31	0,07	, , 11.	
3	ı	1	0,05	0,05	0,14	0,03	, , 10.	
*	ı	1	Spr.	Spr.	Spr.	Spr.	, , 9.	
	1	ı	Spr.	0,07	0,13	Spr.	3 3	
•	ł	1	0,04	0,02	0,14	0,03	7.	
•	ı	l	0,05	0,05	0,15	0,04	<b>1</b> 1 6.	•
3	1	ı	0,05	0,02	0,12	0,02	1 5.	•
•	1	1	0,04	ı	0,04	0,03	z z 4.	•
Spr.	1	1	0,05	ı	0,01	0,02	beste Auswahl Nr. 3.	3
							ches Ziegelkupfer	Englise
7.0	Ø	70	1	œ	Λu	۸g	Kupfersorten.	l
ָ ֖֖֭֭֭֓֞֞֞	5	2		-				

F. A. Abel<sup>1</sup>) ermittelte die Zusammensetzung einiger Varietäten gediegenen Kupfers. Ein Stück aus *Chile* enthielt weder Antimon, noch Arsen, Gold, Zinn oder Blei, sondern nur Spuren von Silber und Wismuth. Ein Stück aus *Minnesota* am Oberen See enthielt 0,56 Proc. Silber, aber kein anderes Metall. Ein Stück vom *Ural* enthielt 0,034 Proc. Silber, 0,011 Proc. Wismuth, eine Spur Blei und 1,28 Proc. Arsen.

A. Hauch<sup>2</sup>) beschreibt das Kupferextractionsverfahren in Schmöllnitz in Oberungarn<sup>3</sup>). Die Kiese werden geröstet, die gerösteten Erze werden ausgelaugt, die Reichlauge von 32° B. in einem Flammofen mit Eisen behandelt, der Cementschlieg verwaschen, aus der Lauge Eisenvitriol gewonnen und die Mutterlauge im Flammofen concentrirt. Man brauchte pro Centner Garkupfer 2,58 Proc. Eisen, die Cementschliege hielten 37,7 Proc. Kupfer. Rittinger<sup>4</sup>) beschreibt das Extractionsverfahren auf dem Kupferwerke Skofie in Krain. Die geschwefelten und malachitischen Erze mit 2--2,5 Proc. Kupfer werden mit Schwefelkies geröstet, dann ausgelaugt und mittelst Eisen auf Cementkupfer und Eisenvitriol verarbeitet<sup>5</sup>).

G. Bischof<sup>6</sup>) (in Swansea) hat auf ein neues Fällungsverfahren von Kupfer (und Silber) ein Patent genommen. Es besteht darin, die genannten Metalle aus ihren durch die bekannten Processe erhaltenen Lösungen durch fein zertheiltes Eisen<sup>7</sup>) zu fällen; dies letztere stellt er sich dadurch dar, dass er die gerösteten Schwefelkiese von der Schwefelsäurefabrikation fein mahlt, mit 25 Proc. Kohle gemengt, in Retorten 8 bis 12 Stunden lang bei starker Rothglut erhitzt und beim Erkalten sorgfältig vor dem Zutreten der Luft schützt. Durch dies fein zertheilte Eisen wird eine sehr rasche und reine Füllung bewirkt.

<sup>1)</sup> F. A. Abel, Journ. of the chemic. society (2) Vol. I p. 89; Dingl. Journ. CLXX p. 452; Chem. Centralbl. 1863 p. 878.

<sup>2)</sup> A. Hauch, Oesterreich. Ingen.-Vereins-Versamml. v. 11. März 1363; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 440.

<sup>3)</sup> Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Freiberg 1863, Bd. II p. 434.

<sup>4)</sup> Ritting er, Oesterreich. Ingen.-Vereins-Versamml. vom 11. März 1863; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1864 p. 440.

<sup>5)</sup> Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Freiberg 1863; Bd. II p. 614.

<sup>6)</sup> G. Bisch of, Mining Journal 1863 Nr. 1424; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 148; Dingl. Journ. CLXIX p. 474; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1173; Chem. Centralbl. 1864 p. 16.

<sup>7)</sup> Vergl. das Verfahren von Aas, Jahresbericht 1862 p. 133.

O. Hartmann¹) berichtet über Kupferschmelzen in einem Rachette'schen Ofen²) und glaubt in Folge seiner Erfahrungen in der Rachette'schen Ofenconstruktion einen grossen Fortschritt zu erkennen.

C. Stetefeldt 3) lieferte Beiträge zur Theorie des Raffinirens des Kupfers. Während des Einschmelzens des Schwarzkupfers wird bereits ein grosser Theil der fremden Metalle, besonders Eisen. Zink und Kobalt, wenn letzteres, wie im Mansfeld'schen, vorhanden ist, verschlackt theils direkt, theils durch Kupferoxydul. Nachdem das Metall vollkommen flüssig geworden und von Schlacke befreit ist, beginnt, bei geöffneten Oxydationsluftkanälen, sehr lebhast die Bildung von CuoO, welches beksnntlich die Eigenschaft besitzt, sich mit flüssigem Kupfer vollständig zu vermischen und damit eine homogene Verbindung einzugehen, wodurch dann indirekt die Verschlackung der fremden Bestandtheile erfolgt. Hat das Kupfer eine hinreichende Menge von CuoO aufgenommen und wird die Temperatur erniedrigt, so tritt mit grosser Energie eine Reaktion zwischen CuaS und CuaO ein, die hierbei entstehende schweflige Säure aber verursacht durch ihr Entweichen die Erscheinungen, welche man Sprühen, Braten, Arbeiten genannt hat. Sprühen beobachtet man nur dann, wenn der Schwefelgehalt des Schwarzkupfers ein ziemlich bedeutender ist, wie ihn alle Schwarzkupfer besitzen, welche durch den Schachtofenprocess erzeugt wurden. Auf Aggerthalerhütte hat der Verf. 4) beim Raffiniren ein Sprühen nie gesehen, weil hier das Schwarzkupfer aus einem Flammofenschmelzen hervorging, wobei es in der Regel ziemlich hoch getrieben wird, d. h. CuoOhaltig ausfallt, und so ein weit geringerer Schwefelgehalt darin bleibt. Soll die Zersetzung des CuoO mit solcher Energie vor sich gehen, dass man dabei deutlich eine Gasentwickelung bemerkt, so ist das Bestehen einer relativ niedrigen Temperatur unumgänglich nothwendig. Der Verf. hatte Gelegenheit, sich hiervon auf Aggerthalerhütte zu überzeugen. Arbeiter nämlich erhielt nach dem Einschmelzen die Temperatur hoch. während der andere, wenn er den Process zu leiten hatte, für Erniedrigung der Temperatur sorgte. Im erateren Falle blieb das Metall stets vollkommen ruhig, während es bei Temperaturerniedrigung zu arbeiten begann. Der Verf. glaubt ferner bemerkt zu haben, dass, wenn man das Kupfer nicht arbeiten liess, es viel mehr Mühe kostete, dasselbe dicht zu machen.

2) D. Jahresbericht p. 28.

4) Vergl. B. Kerl, Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. II p. 509.

<sup>1)</sup> O. Hartmann, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 389.

<sup>3)</sup> C. Stetefeldt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 185, 205 u. 219.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, eine ungefähre Berechnung anzustellen, wie gross die Menge der schwefligen Säure dem Volumen nach ist, welche im Mansfeldschen während einer Raffinircharge gebildet wird und beim Sprühen und Braten grösstentheils zum Effekt Die Mansfelder Schwarzkupfer enthalten durchschnittlich 1 Proc. Schwefel. Der gesammte Schwefelgehalt einer Charge von 100 Centner ist demnach 100 Pfund, welche mit Sauerstoff zu SO2 verbunden, 200 Pfund SO, geben. Es ist ferner anzunehmen, dass aller Schwefel als SO, weggeht, da nach den Analysen die Raffinirkrätzen keinen Schwefel enthalten. 1000 Kubikcentimeter Luft wiegen 1,2932 Grm.; die Dichtigkeit der SO, ist gleich 2,247, demnach wiegen 1000 Kubikcentimeter SO<sub>2</sub> 2,9085 Grm. Da 1 Pfund preussisch = 462,711 Grm., so nehmen 200 Pfund SO, bei 00 und 28 Zoll Barometerstand einen Raum von 32200000 Kubikcentimeter Bei einer Temperatur von 15000, wie sie jedenfalls für den Raffinirofen nicht zu hoch angenommen ist, dehnen sich aber diese 32200000 Kubikcentimeter SO. zu 177261000 Kubikcentimeter oder 177,261 Kubikmetern aus.

Hieraus wird es vollständig klar, dass eine Erscheinung, wie das Sprühen, eintreten kann, welche eine sehr hestige Gasentwickelung voraussetzt.

Auch das Steigen, über dessen Ursachen früher die eigenthümlichsten Hypothesen aufgestellt worden sind, wird unzweifelhaft durch ein Entweichen von SO, hervorgebracht, wovon man sich, so lange diese Erscheinung noch mit einiger Heftigkeit auftritt, durch den Geruch deutlich überzeugen kann. Obgleich dies später nicht mehr möglich ist, besonders wenn das Steigen bei fehlerhafter Leitung des Processes dann wieder beobachtet wird, wenn man bereits ein dichtes und zähes Kupfer zu haben glaubt und auskellt, so sind doch die charakteristischen Merkmale der Erscheinung den früheren so analog, dass ein ziemlicher Grad von Skepticismus dazu gehört, wenn man jetzt, ohne vernünstige Gründe, die Wirkung durch eine andere Ursache erklärt haben will. So gewiss es nun auch scheint, dass das Steigen in einer Entwickelung von SO, seinen Grund hat, so ist es doch zweifelhaft, ob die Erscheinung dadurch hervorgebracht wird, dass während des Erkaltens des Kupfers Cu2S mit Cu2O in Reaktion tritt, oder ob die Zerlegung bereits geschehen war, und die SO, bei ihrer Entstehung vom flüssigen Kupfer absorbirt, beim Erstarren desselben aber entbunden wurde.

Das Steigen findet nicht etwa mit grösster Intensität statt, so lange die sichtbaren Reaktionen zwischen Cu<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>O beim Sprühen und Braten beobachtet werden, sondern es tritt erst dann so mächtig auf, wenn der grösste Theil des Schwefels oxydirt ist. Man kann

nun den Vorgang einfach so erklären. Nachdem das Sprüben und Arbeiten beendigt, also der grösste Theil des CueS zerlegt ist, und das Kupfer die fremden Metalle meist verloren hat, erlangt es die Eigenschaft SO<sub>2</sub>, durch weitere Oxydation von Cu<sub>2</sub>S gebildet, im heissflüssigen Zustande absorbirt zu halten, dieselbe aber bei niederer Temperatur und beim Erstarren wieder fahren zu lassen. Für diese Ansicht spricht auch die Wirkung, welche das Dichtpolen im Mansfeldschen hervorbringt, dessen Anfang in diejenige Periode fällt, in welcher das Kupfer mit grösster Intensität steigt, also SO, im Maximum Das Dichtpolen nämlich wirkt in mehrfacher Weise: 1) chemisch, durch Reduktion von CugO; 2) mechanisch, indem die ungeheure Menge von Gasen, welche bei Verkohlung des Birkenstammes entweichen, die absorbirte SO, austreiben. Durch die mechanische Wirkung wird auch noch eine chemische hervorgebracht, da durch die stete, hestige Bewegung auf der Oberstäche des Metalles eine lebhafte Verschlackung eintritt. Das Polen bewirkt ferner eine Temperaturerniedrigung und wirkt auch so auf Entweichen von SO. Die Entfernung des Schwefels durch das Polen wäre gar nicht zu erklären, wenn man annehmen wollte, dass der Schwefel noch als CueS vorhanden ist, weil dann beim Polen durch Reduktion des CueO vielmehr auf Bestehen des CueS hingewirkt werden würde.

Es ist am Platze, hier noch eine weitere Bemerkung über das Polen zu machen. Wie aus den von dem Verfasser gegebenen Beschreibungen des Mansfelder Hüttenprocesses zu ersehen ist, unterscheidet man im Mansfeldschen streng ein Dieht- und Zähepolen, während dies auf Aggerthalerhütte nicht geschieht. Hier sucht man vielmehr den grössten Theil der absorbirten SO<sub>2</sub> dadurch zu entfernen, dass man, sobald die Proben im Maximum steigen, mit der Oxydation weiter fortfährt und die SO2 durch Einführung sehr grosser Mengen von CuO, verdrängt, wie die Proben beweisen, welche später immer weniger steigen. Des Verfassers Ansicht nach bewirkt ein frühes Polen, wiederholtes kräftiges Oxydiren und nochmaliges Polen weit rascher und sicherer die gänzliche Entfernung des Schwefels, als wenn das Polen erst später beginnt und man kein so kräftiges Oxydiren darauf folgen lässt. Nach dem ersteren Verfahren läuft man weit weniger Gefahr, ein undichtes Kupfer zu bekommen und braucht beim Zähepochen sein Augenmerk nur auf den Cu. Ogehalt des Kupfers zu richten. Der Verf. hatte Gelegenheit, sich hiervon an beiden Orten zu überzeugen.

Der Verf. kommt schliesslich noch zu einem für die Theorie des Kupferraffinirens höchst wichtigen Punkt, nämlich welche Wirkung in der Periode des Zähemachens ein zu langes Polen hervorbringt, oder vielmehr, welche chemische Constitution ein sogenanntes "überpoltes" Kupfer (von deutschen Hüttenleuten auch "zu junges Kupfer" genannt) hat. Hierbei kann in Betracht kommen: 1) Ob überpoltes Kupfer Kohlenstoff enthält. 2) Ob der Grund seiner schlechten Eigenschaften in der Aufnahme anderer Körper liegt. 3) Ob es in einer gänzlichen Reduktion des Cu<sub>2</sub>O zu suchen ist.

Wie schon bei Beschreibung des Mansfelder Raffinirens bemerkt, geht die Ansicht der meisten Praktiker dahin, dass überpoltes Kupfer Kohlenstoff aufgenommen habe, nachdem die letzten Spuren von Cuo O reducirt waren, aber keiner ist im Stande, diese Ansicht durch analytische Resultate zu belegen. Es scheint mir, dass diese, auf den ersten Blick allerdings sehr wahrscheinliche Meinung, überpoltes Kupfer enthalte Kohle, besonders durch Karsten bestätigt und tief eingewurzelt ist. Dieser sagt in seinem "System der Metallurgie" Band V: "Die Kohle vermindert die Festigkeit des reinen Kupfers in erhöhter Temperatur so sehr, dass es, wenn der Gehalt an Kohle zu 0,2 Proc. gestiegen ist, die braunrothe Hitze nicht mehr verträgt, sondern unter dem Hammer zerfällt. Schon ein Kohlegehalt von 0,05 Proc. gestattet nicht mehr die Verarbeitung des reinen Kupfers bei erhöhter Temperatur, wobei es schiefrig wird und Kantenrisse erhält. Der Rothbruch des Kupfers äussert sich in noch höherem Grade, wenn ein Zink, Antimon, Blei etc. enthaltendes Kupfer noch Kohle aufnimmt." "Es ist sehr schwierig", bemerkt Karsten an einer anderen Stelle, "die höchst geringe Menge von Kohle, welche das Kupfer aufnimmt, mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Nach des Verf. Untersuchungen scheint es, dass das Kupfer überhaupt nicht mehr als 0,2 Proc. Kohle aufzunehmen vermag, dass es sich aber bis zu diesem Maximum in allen Verhältnissen bis zu einer nicht mehr bestimmbaren Spur mit Kohle vereinigt. Die Verbindung im Maximum, welche sich durch ihre ausgezeichnet blasse gelblichrothe Farbe und durch den sehr starken Metallglanz zu erkennen giebt, lässt sich am besten darstellen, wenn man reines Kupfer einige Stunden lang mit ausgeglühtem Kienruss cementirt und die Temperatur zuletzt bis zum Schmelzen des Kupfers erhöht." Zur Kohlebestimmung hat Karsten Das Kupfer wurde mit einer wässfolgendes Verfahren angewendet. rigen Lösung von AgO, NO, behandelt, so dass die Kohle, zusammen mit dem ausgefällten metallischen Silber, ungelöst zurückblieb, während das Kupfer vollständig als salpetersaures Salz in Lösung ging. Sodann wurde aus dem Rückstand das Silber durch verdünnte NOs gelöst und die Kohle blieb zurück. Karsten selbst macht dieser Bestimmungsmethode den Vorwurf, dass die Kohle in dem feinzertheilten Zustand mehr oder weniger durch die NOs oxydirt werden könne, welche man zur Entfernung des metallischen Silbers anwendet. Aber das Schlimmste ist. dass Karsten ohne Weiteres annimmt, dass der ganze unlösliche

Rückstand Kohle sei, und besonders keine Gewissheit giebt, ob das überhaupt oder nur zum Theil der Fall ist.

In neuerer Zeit ist dieser wichtige Gegenstand durch Dick 1) einer sorgsamen Prüfung unterworfen worden. Da die Resultate dieser Versuche wohl nicht allgemein bekannt sein möchten, so sei das Wichtigste derselben hier mitgetheilt:

1) Mit besonderer Vorsicht dargestelltes "bestselected" Kupfer wurde möglichst zerkleint, mit durch Salzsäure gereinigtem Holzkohlenpulver vermischt und in einem Tiegel mehrere Stunden, bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Kupfers, erhitzt. Nach dem Erkalten fand man das Kupfer in kleinen Körnern zwischen dem Holzkohlenpulver zerstreut. Es wurde ausgelesen, in einem Tiegel unter Kohle zusammengeschmolzen und in eine Form gegossen. Der Barren liess sich walzen, ohne Kantenrisse zu bekommen, und das gewalzte Kupfer konnte zu den feinsten Drähten ausgezogen werden. 2) Auf elektrischem Wege niedergeschlagenes Kupfer, in kleinen Stücken mit Holzkohlen geschmolzen, konnte kalt und rothglühend gehämmert werden. ohne zu brechen. 3) Mehrere Stücke von elektrotypem Kupfer wurden in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gethan, welcher dann vollständig mit Holzkoblenpulver angefüllt, bedeckt und mehrere Stunden einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt wurde. haltene Kupfer schmolz man nochmals unter ähnlichen Bedingungen um und schickte es zum Walzwerk. Es liess sich zu dünnen Blechen und feinen Drähten verarbeiten. Der Walzmeister erklärte, dass es zwar nicht von ausgezeichneter Qualität sei, aber doch zu jedem Zwecke 4) Ein Stück von obigem Kupferblech wurde mit Kalilauge vollständig gereinigt und in einen Platintiegel gelegt, welchen man in eine Lösung von Kupfervitriol stellte. Der Platintiegel wurde mit dem positiven Pol einer Volta'schen Batterie verbunden und ihm gegenüber eine Kupferplatte befestigt, welche man mit dem negativen Pol in Berührung brachte. Das Ganze, vor Staub geschützt, blieb sich überlassen, bis sich das Kupferblech gelöst hatte. Da der geringe Rückstand noch etwas Kupfer enthielt, so behandelte man ihn mit einer Lösung von Fe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Der so erhaltene Rückstand wog 0,08 Grm., während das zur Lösung verwendete Kupferblech 221,10 Grm. gewogen hatte. Der Rückstand war dunkelgrau, fast schwarz. Ein Theilchen davon auf Platinblech erhitzt, entwickelte einen schwachen, sonderbaren Geruch, glühte einen Augenblick und hinterliess feste Substanz. Eine andere Portion, 0,012 Grm. wiegend, wurde auf einem kleinen Platinblech in eine Glasröhre gebracht, welche mit einer mit

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1856 p. 35 (siehe auch J. Percy, Metallurgy, Vol. I p. 275 u. deutsche Ausgabe, Bd. I p. 272).

Barytwasser gefüllten Kugelröhre und einem Respirator in Verbindung stand.

Beim Erhitzen der Röhre an der Stelle, wo das Platinblech sich befand, lagerte sich, im kalten Theile, ein schwaches, schwefelgelbes Sublimat ab. Als das Platinblech rothglühend war, brachte jede Blase, welche das Barytwasser durchdrang, einen weissen, in Salzsäure mit Gasentwickelung löslichen Niederschlag hervor. Der Rückstand auf dem Platinblech wog 0,003 Grm. Der schwache Punkt für den Beweis der Gegenwart von Kohle ist, dass der Niederschlag im Barytwasser BaO, SO<sub>2</sub> und nicht BaO, CO<sub>2</sub> gewesen sein kann, da man später fand, dass das dem Versuch unterworfene Kupfer 0,05 Proc. Schwefel enthielt und das erscheinende geringe, gelbe Sublimat jedenfalls Schwefel war.

5) Ungefähr 672 Grm. Feilspäne von elektrotypem Kupfer. welches vorher, wie oben, mit Kohle geschmolzen war, wurden mit PbO, CrO, in einer Verbrennungsröhre erhitzt, nachdem dieselbe mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbunden war. Zu Ende des Processes ergab die Kugelröhre eine Gewichtszunahme von 0,115 Grm. Angenommen, dass diese Gewichtszunahme CO, war und dass man durch den Process die ganze im Kupfer befindliche Kohlenmenge in COo verwandelt hatte, entsprechen diese 0,115 Grm. COo einem Kohlegehalt von 0,0046 Proc. Es muss zwar zugestanden werden, dass die obigen Resultate nicht mit Gewissheit das Factum feststellen, dass Kupfer, bei hoher Temperatur mit Kohle geschmolzen, sich mit dieser nicht verbindet, aber es ist als sicher zu betrachten, dass, wenn Kupfer diese Eigenschaft besitzt, es nur sehr geringe Mengen Kohle Aber eine praktisch wichtige Sache geht aus den aufnehmen kann. Versuchen hervor, dass verhältnissmässig reines Kupfer nicht spröde wird, wenn man es in Berührung mit verhältnissmässig reiner Holzkohle bei hoher Temperatur schmilzt.

Beim Ueberpolen des Kupfers können ferner noch andere Substanzen als Kohle aufgenommen werden. Hierbei wären besonders Phosphor und Silicium zu nennen. Die Bedingungen zur Abscheidung dieser Elemente sind vorhanden, indem alle Holzaschen Phosphorsäure und Kieselsäure enthalten, diese aber bei hoher Temperatur durch Kohle reducirt werden. Percy liess ein siliciumhaltiges Kupfer durch Schmelzen von Kupferspähnen mit Kieselsäure und Kohle bei Weissglühhitze darstellen, welches 1,82 Proc. Si enthielt. Das Siliciumkupfer hatte in der Farbe viel Aehnlichkeit mit Kanonenmetall, war härter als Kupfer, liess sich kalt walzen und hämmern, bekam aber sofort Risse, wenn es rothglühend diesen Manipulationen unterworfen wurde. Ebenso kann man Phosphorkupfer durch Schmelzen von Kupferspänen mit Kohle und phosphorsaurem Kalk darstellen. Das

Phosphorkupfer ist ebenfalls mehr roth- als kaltbrüchig und hat suf dem Bruche eine körnige Beschaffenheit und graue Farbe.

Schon Karsten bemerkt, dass Kupfer, welche von fremden Bestandtheilen nicht vollkommen frei sind, durch einen Cuo O-Gehalt in ihren Eigenschaften wesentlich verbessert werden, indem das Cul dem Rothbruch entgegenwirkt, welcher durch beigemengte frende Substanzen hauptsächlich hervorgebracht wird. Von Dick finden sich ebenfalls hierüber neuere Untersuchungen mitgetheilt. selben geht hervor, dass alle gewöhnlichen Kupfer des Handels ringere oder grössere Quantitäten Sauerstoff enthalten, wenn diesele das Maximum ihrer Zähigkeit besitzen, und dass der Sauerstoffgebil ein um so grösserer ist, je mehr dem Kupfer fremde Metalle, wie is timon, Blei u. s. w. sich beigemengt finden. So wurde z. B. de Cua O-Gehalt eines Kupfers, welches 0.29 Proc. Pb und 0.31 Proc. enthielt, auf 3.87 Proc. bestimmt. Schmilzt man gewöhnliches Kut mit und unter Kohle, so wird es um so spröder, je unreiner est Dieses Sprödwerden tritt, wie wir gesehen haben, nicht ein, wem Kupfer chemisch rein ist. Dieselbe Erscheinung findet statt, beim Schmelzen die Reduktion des Cu.O durch Wasserstoffge & schieht, woraus hervorgeht, dass die Verminderung der Zähigkeit eben nur durch Entziehung des Sauerstoffs bedingt wird. Glüht man dinne Drähte oder Bleche von gewöhnlichem Kupfer in Wasserstoff, Koller wasserstoff oder Kohlenoxydgas, so werden sie ebenfalls spröde. Die auf diese Weise hervorgebrachte Sprödigkeit scheint ihren Grund's einer Porosität zu haben, welche durch Reduktion des Cu, O bentr gebracht wurde, und ist von der Sprödigkeit zu unterscheiden, welde durch Schmelzen mit reducirenden Mitteln entsteht.

Fassen wir die eben angestellten Betrachtungen zusammen. \*\*
ergiebt sich, dass überpoltes Kupfer von sehr verschiedener Beschaffent
sein kann. Kupfer mit verhältnissmässig erheblichen Quantitäten fres
der Substanzen sind überpolt, sobald sie eine geringere Menge Capli
resp. Sauerstoff enthalten, als wie diejenige, welche zur Neutralissös
der fremden Bestandtheile nöthig ist. Das Ueberpolen wird un \*\*
leichter stattfinden, ein je höherer Sauerstoffgehalt im Kupfer bleiben
muss, was mit der Erfahrung vollständig übereinstimmt, da schleckt
Kupfersorten weit schwieriger auf das Maximum der Zähigkeit gebrackt
werden können als gute.

Bei üherpolten Kupfern von ziemlich reiner, und bei stark über polten Kupfern von unreiner Beschaffenheit ist sämmtliches Cu<sub>2</sub>0 reducirt. Wird das Polen noch über diesen Punkt hinaus fortgesett so nimmt das Kupfer höchst wahrscheinlich keinen Kohlenstoff, sonden zunächst Silicium, später Phosphor auf. Mit dieser Ansicht stimmes die physikalischen Merkmale überein, welche überpoltes Kupfer zeigt.

Man sah, dass dieses zunächst gelblichroth, später grau und metallglänzend wird. Erstere Beschaffenheit kommt aber dem Siliciumkupfer, letztere dem Phosphorkupfer zu. Ob bei sauerstoffhaltigem Kupfer von der richtigen Hammergare der Sauerstoff wirklich als Cu<sub>2</sub>O vorhanden ist, oder ob er mit den fremden Metallen Oxyde bildet, möchte eine schwierig zu entscheidende Frage sein.

Zum Schluss macht der Verfasser noch eine Bemerkung über das Steigen beim Auskellen des hammergaren Kupfers. Viele Praktiker sind der Ansicht, dass das Kupfer beim Auskellen dann steige, wenn es eine zu hohe Temperatur habe. Obgleich der Verfasser dem nicht widerstreitet, so behauptet er doch, dass in solchen Fällen die zu hohe Temperatur nur eine indirekte Wirkung hervorbringt und dass solches Kupfer stets noch eine Spur Schwefel enthält. Erstarrt das Kupfer nämlich zu langsam, so entsteht von der Oberfläche aus nach seinem Inneren eine Molekularbewegung und es nimmt Kupferoxydul auf, welches dann mit dem vorhandenen Schwefel in Reaktion tritt. stimmt vollkommen die Beobachtung Percy's überein, dass in diesem Falle kein Steigen beobachtet wird, wenn das Giessen und Erstarren in einer reducirenden Atmosphäre vorgenommen wird. Man will gewöhnlich hiervon nichts wissen, weil man in dem gediegenen Kupfer keinen Schwefel findet. Das ist aber auch ganz natürlich, weil er eben beim Steigen aus dem Kupfer entwich. Uebrigens wird die Sache durch folgende Rechnung etwas glaubhafter werden. Nehmen wir an, das hammergare Kupfer enthalte noch 0,0001 Proc. Schwefel; welcher als solcher dem Kupfer nicht viel Schaden zufügen wird. Dieses Kupfer werde durch Ausschöpfen bei sehr hoher Temperatur wieder so CuaO-haltig, dass eine Oxydation des Schwefels eintritt. hierbei nur 50 Proc. des Schwefels in SO, verwandelt, so kämen in einem Gussatücke von 100 Pfund 177,26 Kubikcent. SO, von 15000 zur Entwickelung und das zurückbleibende Kupfer enthielte 0,00005 Proc. Schwefel. Um diesen Gehalt mit Sicherheit nachweisen zu können, würde man circa 10000 Grm. zur Analyse verwenden müssen.

Um Kupfer von Arsen und Eisen zu befreien, behandelt man dasselbe nach Millon und Commaille<sup>1</sup>) mit mässig concentrirter kochender Schwefelsäure, wobei sich alles Arsen ausscheidet, und fällt dann aus der entstandenen Lösung das Kupfer galvanisch. Arsen würde auf letzterem Wege mitgefällt werden. Die geringste Menge Eisen erkennt man in Kupfer, wenn man bei abgeschlossener Luft

<sup>1)</sup> Millon u. Commaille, Compt. rend. LVI p. 1249; Dingl. Journ. CLXIX p. 200; Moniteur scientif. 1863 p. 631; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 380; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1593; Polyt. Notizbl. 1863 p. 269; Chem. Centralbl. 1863 p. 990.

Wagner, Jahresber. IX.

Kupferblech mit einer sehr ammoniakalischen Kupferlösung zusammenbringt. Reines Kupfer löst sich auf, bei eisenhaltigem Kupfer entsteht ein gelbes Pulver, welches hauptsächlich Kupferoxydul mit der geringen Eisenmenge enthält.

Henderson¹) beschreibt folgendes Verfahren der Darstellung von Eisen aus den Rückständen armer extrahirter Kupfererze. Die durch Röstung und Extraktion mit Wasser von Kupfer befreiten möglichst schwefelarmen Kiese werden mit 25—30 Proc. Steinkohle, 3 Proc. Kochsalz, 3 Proc. Aetzkalk und 6 Proc. kohlensaurem Kalk in einem Flammofen geschmolzen und der erhaltene Eisenschwamm geschweisst und ausgewalzt.

J. Gulielmo<sup>2</sup>) giebt folgende Vorschrift zur Darstellung von Kupferamalgam<sup>3</sup>), die sich auf die bekannte Thatsache gründet. dass Körper, welche sich unter gewöhnlichen Umständen langsam oder schwierig mit einander verbinden, im Momente ihres Freiwerdens aus einer anderen Verbindung mit grosser Begierde vereinigt werden. Bringt man schwefelsaures Kupferoxyd, Eisen und Quecksilber mit einander in Berührung, so veranlasst das Eisen die Ausscheidung des Kupfers im metallischen Zustande, welches bei gleicher Anwesenheit von metallischem Quecksilber mit diesem zu Kupferamalgam zusammentritt. Als das passendste Verhältniss zur Darstellung dieses Amalgams hat der Verf. gefunden: 41/2 Theile gepulverter Kupfervitriol, 31 Theile Quecksilber und 1 Theil Eisenpulver; sie werden in einer porzellanenen Reibschale mit 12 Theilen Wasser von etwa 60-750 C. übergossen und so lange unter beständigem Umrühren der gegenseitigen Einwirkung überlassen, bis die überstehende Flüssigkeit eine gelblichgrune Farbe angenommen hat, was schon nach wenigen Minuten ein-Hierauf wird das gebildete Amalgam durch Abschlämmen von den anhängenden unverbundenen Eisen- und Kupfertheilen und zwar unter beständigem Umrühren mit dem Pistill befreit. Sollte das Amalgam zu weich sein, so kann es durch Abpressen des Quecksilbers zu jedem\_Grade der Consistenz gebracht werden. Auf ähnliche Weise wie dieses Kupferamalgam lassen sich auch noch andere, sonst schwierig darstellbare Amalgame bereiten. So giebt z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, metallisches Zink und Quecksilber, auf obige Art behandelt, Eisenamalgam.

<sup>1)</sup> Henderson, Min. and smelt. Magazine IX p. 167; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 439.

J. Gulielmo, Wittstein's Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. XII
 219; Dingl. Journ. CLXIX p. 398; Bayr. Kunst- u. Gewerbebl. 1863
 568; Polyt. Notizbl. 1863 p. 156.

<sup>3)</sup> Vergl. Jahresbericht 1856 p. 38; 1857 p. 66.

### Galvanotechnik.

H. Schwarz 1) giebt eine Beschreibung des galvanischen Verfahrens in der Fabrik von Elkington in Birmingham. Was die galvanische Versilberung angeht, so wurden bekanntlich zahlreiche Hausartikel, wie Leuchter, Thee- und Kaffeegeschirre aus plattirtem Kupfer angefertigt, zu welchem Behufe eine Platte aus reinem Kupfer auf beiden Seiten mit starkem Silberblech bedeckt und zu dünnem Blech ausgewalzt, das durch Hämmern und Stampfen in die verschiedenen Formen gebracht wurde. Die Durchschnitte dieser plattirten Bleche zeigten das Kupfer zwischen zwei dünnen Silberschichten. Besonders die vorspringenden Ecken nutzten sich rasch ab und es trat dann das Kupfer mit unangenehmer Farbe hervor. Man half sich in einzelnen Fällen dadurch, dass man diese Theile aus zwei sehr dünnen Silberblechen formte, die durch Löthen vereinigt und mit einer sehr leicht schmelzbaren weissen Legirung ausgefüllt wurden. Alle diese Schwierigkeiten verschwanden durch Anwendung des Neusilbers und galvanische Versilberung desselben. Nutzt sich hier auch das Silber ab, so tritt eine nur wenig in der Färbung abweichende Metalllegirung zu Tage, die Bedeckung mit Silber ist viel gleichformiger und schöner gefärbt und es ist ungemein leicht, die abgenutzten Gegenstände durch eine frische Versilberung wie neu herzustellen.

Die von der Elkington'schen Fabrik angewendete Neusilberlegirung ist sehr weiss und hat einen Klang, der dem des Silbers sehr nahe kommt. Durch Giessen, Auswalzen zu Blechen und Stäben, durch Treiben mit dem Hammer, endlich durch Stampfen in Formen mittelst eines Fallwerks werden die verschieden geformten Geräthe daraus her-Eines dieser Fallwerke, das im Parterre aufgestellt und auf Formen bis zu 30 Zoll im Durchmesser berechnet ist, hat einen gusseisernen Ambosblock, der nicht weniger als 260 Centner wiegt. in Stahl durch Graviren hergestellten Formen, welche das Etablissement besitzt, haben nicht weniger als 75000 Pfd. Sterling gekostet, also nahezu 1/9 Million Thaler. Sehr viele Gegenstände werden auch einfach mit dem Hammer getrieben. Es ist ein eigenthümliches Schauspiel, wenn man sieht, wie aus einem flachen Metallblech allmälig die nahezu kugelförmige Gestalt eines Theekessels durch den Hammer hervorgebracht wird, besonders wenn man bedenkt, dass das Metall nicht allein ziemlich hart, sondern auch nicht wenig spröde ist, oder es wenigstens durch den Process des Hämmerns wird. Nur durch ein

<sup>1)</sup> Aus dem Mechanic's Magazine durch Breslauer Gewerbebl. u. Polyt. Centralbl. 1868 p. 1275 u. Dingl. Journ. CLXX p. 269.

häufig wiederholtes Ausglühen ist diesem Uebelstande abzuhelfen. Der Arbeiter muss durch lange Erfahrung sehr genau bestimmen, wie weit er mit dem Austreiben gehen kann, ohne sein Arbeitsstück wieder durch Ausglühen weich machen zu müssen. Dies geschieht in einer Art liegendem Flammofen, in dessen Heizraum, in der Mitte der Sohle, eine kreisrunde Scheibe von feuerfestem Thon eingefügt ist, welche auf einer vertical stehenden Axe befestigt ist. Durch Räderverbindung wird diese Axe und mit ihr die Scheibe in langsame Umdrehung versetzt, wodurch eine vollkommen gleichmässige Erwärmung der auf der Scheibe stehenden Metallgegenstände bewirkt wird. Man erhitzt sie einige Zeit zur hellen Rothgluth, lässt sie dann langsam abkühlen und bringt sie nach den Arbeitslokalen wieder zurück, wo ihre Formgebung einen weiteren Schritt vorwärts macht, so lange bis das Ausglühen wiederholt werden muss.

Für die besten Geräthe tritt nach der Vollendung der Form die Verzierung durch sogenannte Repousséarbeit ein. Man sieht auf der fertigen Waare Gruppen, Blumen, Arabesken in erhabener Arbeit. Dieselben sind keineswegs auf die glatte Fläche aufgesetzt oder aufgelöthet, sondern aus dem Bleche selbst von innen hervorgetrieben, wie ein Blick in das Innere des Gefässes lehrt. Die meisten Personen glauben, es sei diese Arbeit mit Hilfe kleiner Punzen ausgeführt, die von innen auf das Blech aufgesetzt, durch einen kräftigen Schlag mit dem Hammer die Ausbauchung des Blechs nach aussen bewirkten. Liesse sich dieser Weg auch bei flachen Platten, Tellern u. s. w. durchführen, so leuchtet doch sofort die Unmöglichkeit ein, sobald man erfährt, dass diese Repousséarbeit erst ausgeführt wird, nachdem die Form des Kaffee- oder Theetopfes bis auf das Ansetzen der Schnauzen und Henkel vollendet ist. Die Mündungen dieser Gefässe sind so eng, der Raum innerhalb derselben so beschränkt, dass man weder Punzen noch Hämmer einführen kann, am wenigsten aber Raum zum Schlagen behält.

Es ist daher ein ganz anderes, ungemein sinnreiches Verfahren in Anwendung. Nachdem der zu verzierende Artikel sorgfältig gereinigt, abgeschliffen und selbst in einem gewissen Grade polirt ist, wird die herzustellende Verzierung in ihren Umrissen auf die äussere Oberfläche gezeichnet. In dem Arbeitslokale steht eine Reihe kräftiger Schraubstöcke an der einen Wand angebracht. Zwischen den Klauen jedes Schraubstockes ist ein Stahlstab von einem Querschnitte von etwa <sup>5</sup>/<sub>8</sub> Quadratzoll eingespannt, der senkrecht zu der Längsseite der Schraubstockbank steht und etwa 15 bis 18 Zoll lang ist. Das Ende dieses Stahlstabes ist zu einer zugerundeten Spitze ausgezogen und auf etwa <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Zoll Länge senkrecht in die Höhe gebogen. Die Spitze ist sehr hart und hoch polirt. Je nach der Arbeit variirt der Durchmesser

derselben; im Durchschnitt möchte er 1, Zoll betragen. Der Stablstab ist mit weichem Bindfaden von der aufgebogenen Spitze bis zu etwa 6 Zoll am Ende umwickelt. Dieses freigelassene Stück wird in den Schraubstock eingespannt. Ist Alles so vorgerichtet, so nimmt der Arbeiter das Gefäss, welches er verzieren will, in die linke Hand, schiebt es über den Stahlstab und lässt es auf der aufgebogenen Spitze derselben aufruhen. Nun schlägt er mit einem in der rechten Hand gehaltenen mässig schweren Hammer auf den ausserhalb des Gefässes befindlichen Theil des Stahlstabes, und zwar von oben nach unten. Die Spitze weicht dadurch einen Augenblick zurück, um dann wieder durch die Elastieität des Stahlstabes gegen die Innenwand des Gefässer mit ziemlicher Hestigkeit zu schlagen. Nahezu dieselbe Kraft, die der Arbeiter zum Schlagen gegen den Stahlstab verwendet, wird durch das Zurückspringen auf das Gefüss übertragen und bringt eine entsprechende Ausbauchung hervor. Durch Wiederholung dieser Operation, durch geschicktes Wenden und Drehen des Gefässes werden die Zeichnungen in grosser Vollkommenheit hergestellt. Die Umwindung des Stahlstabes mit Bindfaden ist nothwendig, damit nicht auch der Stahlstab selbst im Halse der Gefässe Ausbauchungen hervorbringe. Die Erfindung dieser Arbeitsmethode verliert sich in die ältesten Zei-In Indien und Persien wird in ganz ähnlicher Weise seit Jahrhunderten gearbeitet. Die Nachahmungen der Repousséarbeit durch Stampfen der Bleche zwischen gravirten Formen erreichen in keiner Art die Leichtigkeit und künstlerische Vollendung der ächten Produkte. Die Ausbauchungen von Innen geben natürlich nur abgerundete Um die Arbeit zu vollenden, muss man die Gefässe mit Pech ausgiessen und nun mit Punzen und Grabsticheln die Verzierungen von aussen nacharbeiten. Nachdem das Pech heraus geschmolzen, die Henkel und Schnauzen angelöthet und die Gefässe durch Abbeizen gereinigt, schreitet man zur galvanischen Versilberung. Aufmerksamkeit verdient noch die ausgedehnte Giesserei, in welcher alle kleineren Theile, wie Figurchen, Bäume, Filigranverzierungen, aus Neusilber gegossen werden. Nach der Ciselirung werden sie an ihrem Platze durch harte Löthung befestigt.

Im Elkington'schen Etablissement wird durchaus kein Weichloth verwendet. Um das Hartloth zu schmelzen, wozu eine Temperatur von mindestens 8000 C. gehört, sind besondere, sehr praktische Einrichtungen getroffen. Das Lokal zum Löthen ist fast das geräuschvollste in der ganzen Fabrik. Vor jedem Arbeiter befindet sich ein drehbarer kreisförmiger Träger, der mit harten Holzkohlen bedeckt ist, auf welche die zu löthenden Gegenstände zu liegen kommen. An der Wand laufen zwei Röhren hin, von denen die eine gewöhnliches Leuchtgas, die andere, weitere ziemlich stark gepresste Luft führt.

An jedem Arbeitsplatze gehen davon zwei Kautschukröhren aus, die sich in einem gemeinsamen Mundstück vereinigen, das eine kreisrunde. Oeffnung von etwa 1/2 Zoll Durchmesser hat. Natürlich sind an jedem Kautschukrohre Hähne eingeschaltet, welche die Absperrung und Regulirung des Gas- und Luftzutritts bewirken. Man erhält auf diese Art eine blaue, wenig leuchtende, aber ungemein heisse Flamme, welche selbst sehr dicke Metallgegenstände in kürzester Zeit zur hellen Rothglut bringt und natürlich ein ungemein rasches Löthen gestattet. Die zugeführte atmosphärische Luft steht unter ziemlich hohem Drucke. Da sie in einen ringförmig sie umgebenden Leuchtgasstrom hinein geblasen wird, reisst sie diesen mit sich fort und bewirkt so eine Verbrennung von verhältnissmässig viel Gas in einem beschränkten Raune und damit eine sehr hohe Temperatur. Das Rauschen der Flammen, wenn zahlreiche Arbeiter mit dem Löthen beschäftigt, bringt eben den argen Lärm hervor.

Zum sogenannten Planiren der Bleche, was man sonst durch langwieriges Hämmern mit der Hand bewirkt, ist eine kleine, sehr interessante Maschine in Anwendung. Dieselbe besteht in einem starken, senkrecht stehenden, rund gedrehten Stahlstabe, der unten in eine polirte, wenig gewölbte Bahn ausläuft, oben dagegen mittelst einer Stopfbüchse in einen kleinen luftdichten Cylinder eintritt. der Mitte der Länge des Stabes ist ein Schlitz angebracht, in den der Daumen einer horizontalen Welle eingreift, die etwa 150 Umdrehungen per Minute macht. Hierdurch wird der senkrechte Stahlstab eben so oft gehoben und wieder durch sein Gewicht, sowie durch die Federkraft der in dem oberen Cylinder enthaltenen Luft auf den Ambos oder das darauf liegende Blech zurück geworfen. Der Arbeiter, der vor der Maschine sitzt, hat weiter nichts zu thun, als das zu planirende Blech in seiner ganzen Ausdehnung unter dem Stempel hin zu führen.

Die galvanische Versilberung geschieht in einem besonderen grossen Raume, in dem grosse Tröge mit Versilberungsflüssigkeit (Cyansilber in Cyankalium gelöst) stehen. Die Gegenstände, welche geringerer Abnutzung beim Gebrauche ausgesetzt sind, werden mittelst eines einzigen galvanischen Elementes versilbert, das aber aus sehr grossen Platten besteht und daher eine grosse Quantität Elektricität. wenn auch von geringer Spannung, liefert. Hierdurch wird die Versilberung sehr rasch und glänzend bewirkt. Für Löffel, Messerbefte. Gabeln, die einer starken Abnutzung unterliegen, muss eine härtere Silberschicht niedergeschlagen werden. Man erreicht dies durch Anwendung einer magneto-elektrischen Maschine, welche durch eine besondere kleine Dampfmaschine getrieben wird. Der so erhaltene galvanische Strom ist von sehr grosser Intensität; er schlägt das Silber

zwar langsam, aber in viel compacterer härterer Form nieder. zwei grossen Behältern des Versilberungsraumes sind ungefähr für 40000 Thaler Silber enthalten. Auf jedes Quart der Lösung kommen etwa 5 Loth Silber. In demselben Raume stehen einige kleinere Behälter, die zum Vergolden dienen. Trotz des verhältnissmässig geringen Volumens sind doch für circa 14000 Thaler Gold darin gelöst. Goldlösung wird erwärmt angewendet. 2 bis 5 Minuten reichen zur Erzeugung einer reichen Vergoldung hin, während zum Versilbern 5 bis 6 Stunden erforderlich sind. Nachdem die Gegenstände das Bad verlassen haben, werden sie mittelst rotirender Bürsten unter Befeuchtung mit Bierwürze blank gemacht und dann dem Planirer übergeben, welcher alle ebenen Flächen durch Hämmern verdichtet und härtet. Den Beschluss macht das Poliren mit Eisenoxyd und das Reinigen und Verpacken.

# Legirungen.

Ueber die technisch-wichtigen Eigenschaften des Messings und dessen Verwendung giebt J. Percy 1) folgende Notizen: Es ist härter als Kupfer und widersteht mithin der Abnutzung besser; es ist im hohen Grade dehn- und hämmerbar und lässt sich sowohlezum feinsten Draht ausziehen als zu den dünnsten Blechen auswalzen und durch Treiben in jede beliebige Form bringen. Mit angenehmer Farbe verbindet es grosse Politurfähigkeit und Wohlfeilheit. Den atmosphärischen Einflüssen widersteht es besser als das Kupfer. Die Dehnbarkeit des Messings ist abhängig von der Temperatur, von seiner Zusammensetzung und der Reinheit des Componenten. Gewisse Messingsorten sind nicht dehnbar, andere nur in der Kälte, noch andere nur in der Wärme. Bei hoher Temperatur ist alles Messing spröde. Vor dem Abkühlen zerbrochenes Messing zeigt einen grobfasrigen Bruch, während bei kaltem Messing der Bruch feinkörnig erscheint. Ueber den Zusammenhang der Eigenschaften der Kupfer-Zinklegirungen mit ihren Mischungsverhältnissen giebt folgende Tabelle Aufschluss:

<sup>1)</sup> J. Percy, Metallurgy, Vol. I p. 606-623 (in der deutschen Bearbeitung von Fr. Knapp; Bd. I p. 571-580).

Nr.	Zusammensetzung.		Spec. Gew.	Dehnbarkeit.	Farbe.	
	Cu	Zn	· 	!		
1	86,3	13,7	8,7055	weniger als Tomback	fast wie Tom- back	
2	84,0	16,0	8,6390	wie Rothmetall	fast wie Roth- metall	
3	80,6	19,4	8,6796	- 1	röthlich vi	
4	75,9	24,1	8,6095	_ {	Messinggeiz	
5	73,8	26,2	8,5821			
6	67,5	32,3	8,4996	34		
7	60,0	40,0	8,3751	wie Messing	wie Messing	
8	59,0	41,0	8,2292	1		
9	52,0	48,0	_	zieml. spröde	schön goli- farbig	
10	46,5	35,5		zieml, dehn- bar, durch Hämmern sehr		
11	44,0	56.0		spröde sehr spröde mit muschlig. Bruche	,	
12	65,5	64,5	. –	noch spröder		
13	24,8	72,2	_	spröde, schwach dehn- bar, körniger	 	
	1			Bruch	1	
14	21,0	79,0	_	ebenso		
15	14,75	85,3		spröde, mit feinkörnigem Bruche	•	
16	11,2	88,75	<u> </u>	beginnende Walzbarkeit	!	
17	9,5	90,5	_		l	

Die Zusammensetzung des Messings der verschiedenen Messing werke ist sehr verschieden, so fand sich in Messing von

	Stollberg	Ocker am Harz	Hegermühl	China	In Oreide !
Kupfer	65,80	62,24	70,16	56,59	68,21
Zink	33,80	37,27	27,45	38,27	31,52
Zinn	0,25	_	0.79	3,30	0,48
Blei	0,28	0,59	0,20	1,68	
Eisen	_	0,12	_	1,47	0,24
-	98,13	100,22	98,60	100,71	100.45

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 66.

Man hat gefunden, dass die Gegenwart von Antimon und die von Zinn das zum Walzen bestimmte Messing brüchig macht, dagegen Blei dem Messing die Eigenschaft ertheilt sich leichter dehnen zu las-Ein Zusatz von etwa 2 Proc. Blei ist zu dem Ende genügend. Messing zu gravirten Tafeln (Brass for engraving upon) wie z. B. zu Namenschilden an Thüren wird mit etwas Zinn versetzt, weil es dann scharf von dem Stichel losgeht und der Span sich freier hebt und auf-windet. Das zu Gürtlerarbeiten dienende Messing soll nicht weniger als 66.5 Proc. Kupfer enthalten. Neben vielen in industrieller Hinsicht wichtigen Eigenschaften besitzt das Messing die üble Eigenschaft, unter dem Einflusse von Erschütterungen und Oscillationen spröde und brüchig zu werden. Starker und biegsamer Draht wird oft in wenigen Wochen so spröde, dass er beim Versuche zu biegen sofort bricht. ¿Zum Aufhängen von Hängelampen dienende Messingketten erhalten mit der Zeit nicht selten so grosse Neigung zum Brechen, dass sie durch das Gewicht der Lampe allein abreissen. Blitzableiter aus Messingdrahtseil bestehend werden zuweilen so spröde, dass der Wind das Seil in Stücke bricht. Ob mit dieser Eigenschaft des Messings, welche an die Eigenschaft des sehnigen Schmiedeeisens, durch ununterbrochene Vibrationen körnig-krystallinisch zu werden und dann zu brechen, erinnert, eine Erfahrung der Messingdrahtzieher in Verbindung steht, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Es kommt nämlich nicht selten vor. dass hart gezogener Draht, wenn man ihn unmittelbar von der Trommel weg anlässt, in Stücke springt. Nach der Angabe von Sachverständigen soll diese Erscheinung jedoch nur bei Draht zu bemerken sein, zu welchem das Messing aus 75 Th. Kupfer und 25 Th. Zink besteht, und soll dadurch verhindert werden können, dass der aufgewundene Draht vorher mit der Hand gefasst und wiederholt damit auf den Tisch geschlagen wird. Viele Messinggegenstände werden zum Schutze gegen atmosphärische Einflüsse mit einem Lacküberzuge Zuweilen sucht man auch die Farbe der Oberfläche abzuändern, so erhält man eine dunkelgraue Nüance durch Eintauchen der Gegenstände in eine Lösung von arseniger in Salzsäure, oder mittelst Platinchlorid, oder mit einer mit Essig versetzten Lösung von Quecksilberchlorid, oder endlich durch Reiben mit Graphit.

Tournu-Léonard 1) empfiehlt folgende silberähnliche Legirung. 200 Grm. feines Zinn werden in einen Schmelztiegel gebracht, der zum Rothglühen erhitzt ist. Sobald das Metall geschmolzen, fügt man 64 Grm. Glockenmetall zu, das man vorher in Körnchen von Linsengrösse zertheilt hat. Man setzt nur kleine Mengen

<sup>1)</sup> Tournu-Leónard, Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 15; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1301.

auf einmal zu und rührt die Mischung mit einem Eisenstabe um, damit eine möglichst rasche Auflösung erfolgt. Schliesslich fügt man noch 300 Grm. Zinn zu, rührt tüchtig um und gieset in Formen von Kupfer oder Sand. Das Zinn ist durch das Kupfer des Glockenguts hinreichend gehärtet, um zu Tafelservicen, Platten zum Notendruck und selbst zu Schmuckgegenständen verarbeitet zu werden.

Das Talmigold, welches sich durch eine schöne hochgelbe, goldähnliche Farbe und durch dauerhaften Metallglanz auszeichnet und namentlich in neuerer Zeit zu Uhrketten verwendet wird, besteht nach Sauerwein!) aus

Kupfer 86,4 Zink 12,2 Zinn 1,1 Eisen 0,3

Ausserdem ist die Legirung mit einer schwachen Vergoldung versehen.

A. Riche<sup>2</sup>) hat, wie früher A. Matthiesen<sup>3</sup>) Versuche über Metallle girungen angestellt. Er schmolz Metalle in gewissen Verhältnissen zusammen und bestimmte das Maximum der Contraktion. Dabei ergab sich 1) Bei Blei und Zinn findet das Maximum der Contraktion statt, wenn beide Metalle in dem Verhältnisse Sn<sub>3</sub>Pb gemischt sind, wie dies auch schon Rudberg gefunden hat; dies ist die einzige chemische Verbindung. Spec. Gewicht derselben 8,411—8,417. 2) Blei und Wismuth zeigen die grösste Contraktion bei BiP<sub>3</sub>. Spec. Gewicht 11,108. 3) Antimon und Blei: grösste Contraktion bei SbPb<sub>10</sub>. Spec. Gewicht 10,615. 4) Zinn und Wismuth: grösste Contraktion bei BiSn<sub>5</sub>. Spec. Gewicht 8,199.

Titanbronze. Sh. Welly 1) erzeugt durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Titaneisen unter Zusatz von etwas Schwefel, wobei sich das Eisen in Form einer Schlacke von der Zusammensetzung des Kupferkieses abscheidet, eine Legirung von Kupfer mit

<sup>1)</sup> Sauerwein, Hannov. Gewerbvereins Monatsblatt 1863 Nr. 7; Dingl. Journ. CLXX p. 154; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1513; Journ. für prakt. Chemie XC p. 308; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 439; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 376; Chem. Centralbl. 1863 p. 832.

<sup>2)</sup> A. Riche, Compt. rend. LV p. 143; Répert. de chim. appl. 1863 p. 344; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 69; Dingl. Journ. CLXX p. 113; Chem. Centralbl. 1863 p. 543.

<sup>· 3)</sup> Jahresbericht 1861 p 116.

<sup>4)</sup> Sh. Welly, Chemic. Report 1863 p. 27.

Titan, die sich durch schöne goldgelbe Farbe, Haltbarkeit und Geschmeidigkeit auszeichnen soll.

Nach der Mittheilung von R. Jacobi 1) hat sich folgende Weissguss-Metallcomposition: 5 Theile Kupfer, 85 Theile Zinn und 10 Theile Antimon für die bei circa 60 Umdrehungen per Minute und unter einem Drucke von circa 3000 Pfd. per Quadratzoll arbeitenden Krummzspfenlager der Zugstangen von Braunkohlenpressen seit länger als einem Jahre so ausgezeichnet bewährt, dass bei dem jetzt erfolgenden Umbau der Maschine sämmtliche Lagerschalen mit dieser Composition ausgefüttert werden sollen. Sie lässt sich bequem sowohl frei in die vorbereiteten Schalen, als auch um die Wellen u. s. w. vergiessen, verschmiert bei der Bearbeitung Raspeln gar nicht, Feilen nur wenig u. s. w., und ihr Schmelzpunkt liegt so hoch, dass selbst wesentliches Warmlaufen der Zapfen ohne Einfluss auf sie ist.

Nach W. R. Netke 2) wird auf den Schiffen der General Steam Navigation Company in London für die Lager der Rad- und Schraubenwellen, der Lenkerstangen u. s. w., sowie für die Gleitstücke der Geradführungen, vielfach ein Weissguss verwendet, der sich sehr gut bewährt hat und zusammengesetzt ist aus: 8 Th. (72,7 Proc.) Zinn, 2 Th. (18,2 Proc.) Antimon und 1 Th. (9,1 Proc.) Kupfer. Dieses Metall schmilzt bei geringer Hitze und wird in Aussparungen der gusseisernen Lagerblöcke, Gleitstücke oder metallenen Pfannen eingegossen, da es zur Herstellung besonderer Lagerpfannen selbst zu weich ist. Auch findet es eine ausgedehnte Anwendung zur Reparatur ausgelaufener, metallener Lagerpfannen, die verzinnt, mit dem Weissmetall ausgegossen und frisch ausgedreht werden. Lager aus diesem Metall brauchen sehr wenig Oel zur Schmiere und werden auf den Schiffen der erwähnten Gesellschaft vorzugsweise mit Oel und destillirtem Wasser gleichzeitig geschmiert, besonders die Lager der schweren Wellen und die Geradführungen. Für das Wasser ist entweder ein besonderer Schmiernapf mit Docht vorhanden, oder man lässt dasselbe, was namentlich bei den Geradführungen geschieht, auf die zu schmierende Fläche tropfen. Das destillirte Wasser liefern condensirte Ein Verhältniss von Oel zu Wasser wie 1:2 hat sich als vollkommen genügend herausgestellt, und die durch diese Schmiermethode erzielte Oelersparniss ist ungefähr diesem Verhältniss entsprechend. Es genügt wohl auch Wasser allein als Schmiermittel,

<sup>p. 1301; Polyt. Notizbl. 1868 p. 143.
2) W. R. Netke, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868</sup> p. 102; Dingl. Journ. CLXVIII p. 74; Schweiz, polyt. Zeitschrift 1863 p. 64; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 64.



<sup>1)</sup> R. Jacobi, Dingl. Journ. CLXVII p. 463; Polyt. Centralbl. 1863

doch muss man dann einige Zeit vor dem Stillstande der Maschine etwas Oel zufügen, um das Rosten der Welle zu verhindern.

Fr. Stolba<sup>1</sup>) (in Prag) fand bei der Analyse eines vorzüglichen Zapfenlagermetalles<sup>2</sup>).

Kupfer	72,40
Zink	20,86
Zinn	4,70
Blei	1,50
Eisen	0,56
_	100,02

Das Eisen betrachtet er als zufällig vorhanden.

Im Arsenal zu Woolwich 3) sind Versuche angestellt worden über die Anwendung des Sterrometalles 4) statt der gewöhnlichen Geschützbronze, welche zu sehr befriedigenden Ergebnissen geführt haben 5).

C. D. Abel<sup>6</sup>) empfiehlt folgende Legirungen von Gold, Silber und Kupfer mit Cadmium, besonders für Juwelierarbeiten, auch eignen sie sich wegen ihrer Dehnbarkeit besonders zum Ziehen:

	F	Kupfer	Silber	Cadmium	
I. Legirung		980	15	5 7	Cheile.
II.	,	950	15	35	**
Ш.	,,	900	18	82	,
IV.	**	800	20	180	77
V.		666	_	334	,,
VI.		666	25	309	*
VII.	,,	666	50	284	77
VIII.	,,	500	80	470	,,

<sup>1)</sup> Fr. Stolba, Dingl. Journ. CLXVIII p. 395.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 120; 1862 p. 139.

<sup>3)</sup> Chemical News vom 14. Febr. 1863 u. Dingl. Journ. CLXX p. 39.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1860 p. 124; 1861 p. 121; 1862 p. 138.

<sup>5)</sup> Ein Correspondent der Times bemerkt, dass nach einer alten Erfahrung der Messinggiesser ein Stück Weiseblech, welches nach dem Schmelsen des Messings oder der Kanonenbronze in den Tiegel gebracht wird, eine Legirung von viel grösserer Festigkeit und Härte erzeugt. Die Kanonenbronze insbesondere, welche ausser dem Kupfer beiläufig 12 Proc. Zinn und eine sehr geringe Menge Blei enthält, wird, wenn man sie auf diese Weise mit Eisen legirt — was durch die verzinnte Oberfläche des Eisenblechs sehr erleichtert wird — sehr dicht und steif. — Im Jahre 1779 (10. December, Nr. 1240) erhielt in England James Keir ein Patent auf eine Metalllegirung, welche sowohl im rothwarmen als kalten Zustande schmiedbar ist und sich insbesondere zur Anfertigung von Nägeln, Bolzen und Beschlag für Schiffe empfiehlt. Seine Legirung wird durch Vereinigung von 100 Pfd. Kupfer, 75 Zink und 10 Eisen dargestellt, und besteht daher in Procenten nahezu aus 54 Kupfer, 40,5 Zink und 5,5 Eisen. (Practical Mechanic's Journal, Mai 1863, S. 52.)

<sup>6)</sup> C. D. Abel, London Journ, of arts 1863 p. 11 January; Dingl. Journ, CLXVII p. 288; Chem. Centralbl, 1863 p. 688.

Folgende Legirungen eignen sich besonders für Juwelierarbeiten und können auch zu Draht gezogen werden. I. Legirung: Gold 750 Th., Silber 166 Th., Cadminm 84 Th. Diese Legirung giebt ein hammer- und dehnbares Metall von grüner Farbe. II. Legirung: Gold 750 Th., Silber 125 Th., Cadmium 125 Th. Diese Legirung giebt ein hammer- und dehnbares Metall von gelblich-grüner Farbe. III. Legirung: Gold 746 Th., Silber 114 Th., Kupfer 97 Th., Cadmium 43 Th. Diese Legirung giebt ein hämmer - und dehnbares Metall von eigenthümlich grüner Farbe. Alle erwähnten Legirungen von Gold oder Silber mit Cadmium sind zum Plattiren anwendbar. Jede der erwähnten Legirungen muss zuerst aus ihren Bestandtheilen in einem bedeckten, mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel sorgfältig zusammengeschmolzen werden; hierauf muss man sie in einem gewöhnlichen Tiegel (vorzugsweise einem Graphittiegel) mit Holzkohle oder mit Harzpulver und Borax umschmelzen. Sollte es ungeachtet dieser Vorsichtsmaassregeln sich herausstellen, dass ein beträchtlicher Theil des Cadmiums verflüchtigt wurde, so muss man die Legirung nochmals mit einem Ueberschusse von Cadmium umschmelzen, damit sie auf den erforderlichen Procentgehalt gebracht wird.

J. Hunt 1) liess sich ein Verfahren des Bronzirens und Färbens von Kupfer- und Bronzegegenständen mittelst Platinchlorid (für England) patentiren. Es besteht einfach darin, die Gegenstände mit einer Auflösung von Platinchlorid zu behandeln, wodurch eine dunne Schicht metallischen Platins auf dem Gegenstand abgelagert und folglich dessen Oberfläche bronzirt wird, nämlich eine lebhafte Stahlfarbe oder graue Farbe erhält, deren Intensität und Nüance von dem Zustand der Oberfläche des behandelten Artikels abhängt. Wenn der Artikel vor der Behandlung mit der Platinchlorid-Lösung polirt worden ist, so nimmt er eine blaue oder dunkle Stahlfarbe an, welche je nach der Dauer des Eintauchens und der Stärke und Temperatur der Lösung verschieden ist. Das Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich eine schwache Auflösung von Platinchlorid, indem man kochendes Wasser mit festem Platinchlorid versetzt, so dass in 5 Liter der Flüssigkeit beiläufig 1 Grm. metallisches Platin enthal-Ausserdem ist eine Lösung von Platinchlorid erforderlich, welche stärker als jene ist und eine Temperatur von beiläufig 436 C. hat. Die zu broncirenden oder zu färbenden Artikel werden, an

<sup>1)</sup> J. Hunt, London Journal of arts 1863 p. 117; Dingl. Journ. CLVIII p. 35; Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 561; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 66; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 355; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 279; Polyt. Centralbl. 1863 p. 549; Polyt. Notizbl. 1863 p. 184; Chem. Centralbl. 1863 p. 559.

Kupferdraht befestigt, einige Sekunden lang in eine heisse Lösung von Weinstein getaucht, welche etwa 32 Grm. dieses Salzes in 5 Liter Wasser enthält. Nach dem Herausnehmen aus der Weinsteinlösung werden die Artikel zwei- oder dreimal gewaschen, das letzte Mal vorzugsweise mit destillirtem Wasser, und sofort in die erste oder heissere Lösung von Platinchlorid gebracht, worin man sie in beständiger Bewegung erhält und sorgfältig beobachtet. Sobald man eine deutliche Veränderung der Farbe bemerkt, werden die Artikel aus der heissen in die küblere und stärkere Lösung von Platinchlorid gebracht, worin man sie ebenfalls in beständiger Bewegung erhält, bis die gewünschte Farbe erzielt wurde: alsdann werden sie herausgenommen und nach zwei- oder dreimaligem Waschen in heissen Sägespänen getrocknet. Durch die beschriebene Behandlung lassen sich sehr mannichfaltige Nüancen erhalten, je nach der Dauer des Eintauchens der Artikel in Wenn die messingenen oder kupfernen Artikel mittelst der Platinchloridlösung nur theilweise broncirt oder gefärbt werden sollen, so werden die Artikel vollständig vergoldet oder lackirt, wornach man die Vergoldung oder Lackirung mittelst des Polirstahls von den zu färbenden Theilen entfernt. Die Artikel werden dann in oben beschriebener Weise behandelt, wobei sich nur die von der Vergoldung oder dem Lackfirniss entblössten Theile färben werden. Diese Behandlung eignet sich ganz besonders für verzierte Artikel, wobei die Verzierung erhaben ist, so dass alle Theile derselben in gleicher Ebene liegen, oder für Artikel, deren Verzierung vertieft ist, so dass der Grund oder unverzierte Theil das Relief bildet und in gleicher Ebene liegt.

#### Braunstein.

Ueber die Braunsteinförderung im Herzogthum Nassau macht F. Odernheimer<sup>1</sup>) folgende Mittheilungen. Im Jahre 1828 betrug die Ausfuhr nur 496 Centner im Geldwerthe von 322 Fl., in den Jahren 1831 bis 1835 war die durchschnittliche Förderung 2000 Centner im Geldwerthe von 2700 Fl., 1837 und 1838 betrug die Förderung 8000 und 1839 14,000 Centner. Mit dem Jahre 1840 begann die eigentliche Massenförderung, welche bis 1850 durchschnittlich 181,100 Centner im Geldwerthe von 123,200 Fl. betrug. Die stärkste Förderung fand im Jahre 1857 statt mit 670,200 Centnern im Geldwerth von 1,164,000 Fl. Von da ging die Production zurück, so dass im Jahre 1860 nur noch 226,600 Centner gefördert

<sup>1)</sup> F. Odernheimer, Das Berg- u. Hüttenwesen im Herzogthum Nassau, Wiesbaden 1864 p. 51.

wurden. Dieser Rückgang des Braunsteinbergbaues ist hauptsächlich eine Folge der nordamerikanischen Wirren und der dadurch entstandenen Baumwollnoth, indem die Massenverwendung des Braunsteins lediglich auf die Darstellung von Chlorkalk begründet ist. Dieses Nebenproduct der Sodafabrikation wird aber bei weitem zum grössten Theile zur Bleiche der Baumwollstoffe benutzt und hängt daher von dem Umfange der betreffenden Industrie wesentlich ab, während das Papierbleichen verhältnissmässig einen weit geringeren Factor bildet. Die in den letzten Jahren aufgetretene Concurrenz des Spanischen Braunsteinbergbaues hat sich zwar ebenfalls fühlbar gemacht, aber in bei weitem geringeren Grade als die Stockung in der Baumwollindustrie.

## Kobalt und Nickel.

L. Thompson 1) beschreibt die Fabrikation von Kobalt und Nickel. Was die Darstellung des reinen Kobaltmetalles betrifft, so glühte der Verf. 2 Th. reines Kobaltoxyd und 1 Th. reinen Weinstein in einem mit Kohle ausgefütterten und gut verschlossenen Tiegel 6 Stunden lang in einem Stahlschmelzofen. Der Regulus enthielt 4 Proc. Kohlenstoff, war ausserordentlich hart und spröd, besass das specifische Gewicht 8,43, eine dem Wismuth ähnliche Farbe und wurde ebenso wie Stahl magnetisch. Zur Entfernung des Kohlenstoffs worde das Metall mit einem Fluss aus 2 Th. reinem Kobaltoxyd und 1 Th. reinem Borax in einem mit reiner Thonerde gefütterten, gut verschlossenen Tiegel 8 Stunden lang im Stahlofen nochmals geschmolzen. Das erhaltene Metall besass eine silberglänzende Farbe mit einem leichten Stich in's Gelbliche; sein specifisches Gewicht war 8,754; es war viel weicher als Stahl und sehr dehnbar, wurde an der Luft weder matt noch oxydirt (selbst nicht nach tagelangem Liegen im Wasser) und die magnetische Eigenschaft schien eben so stark wie beim Eisen zu sein. Eine genaue Analyse ergab jedoch, dass das Metall nicht absolut rein war; es enthielt zwar keinen Kohlenstoff, aber es lieferte etwas Thonerde und Borsaure, deren Menge 1 Th. auf 470 Th. des Metalls betrug. Beide Stoffe sind unzweifelhaft im elementaren Zustand dem Kobalt beigemengt gewesen. Mit Rücksicht auf die analogen Fälle beim Eisen ist zu erwarten, dass die Eigenschaften des Kobalts auch durch jene geringen Beimengungen nicht un-

<sup>1)</sup> L. Thompson, Technologiste, Avril 1863 p. 337; Dingl. Jour. CLXX p. 206; Moniteur scientif. 1863 p. 627; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 439; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1222; Chem. Centralbl. 1863 p. 954; Polyt. Centralbl. 1863 p. 312.

wesentlich verändert sein mögen; indessen könnte dieses Kobalt trotz der Verunreinigung dennoch in Folge seiner Dehnbarkeit und Luftbeständigkeit praktische Verwendung finden.

Das Nickel des Handels ist ein ziemlich unreines Produkt. Der Verfasser fand in englischem (a), deutschem (b) und französischem (c) Nickel:

		(a)	_ (	b)	(c)
Nickel	86,0	84,5	75,7	80,9	77,5
Kobalt	6,5	8,2	2,2	5,2	3,7
Kupfer	19	0,6	12,5	7,7	10,2
Eisen	1,4	1,1	0,4	1,2	1,1
Arsen	1,3	0,4	2,6	3,8	2,8
Zinn	2,0	0,7	4,1	0,5	1,4
Mangan	0,2	0,8	,	**	0,6
Schwefel	1,7	2,2	2,3	0,2	1,1
Kohlenstoff	0,5	2,9	0,2	0,1	0.7
Kieselerde und Thonerde	0,4	0,6		0,4	0,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Um reines Nickel<sup>1</sup>) darzustellen, hat der Verf. das reine Nickeloxyd mit Hülfe von Wasser gekörnt, diese Körner in einer Porzellanröhre bei Rothglut durch Wasserstoffgas reducirt und das erhaltene Metall unter Zusatz von etwas Borax in einem mit reiner Thonerde gefütterten Tiegel geschmolzen. Er erhielt so einen silberweissen Regulus von 9,575 specifischem Gewicht, dessen Weichheit der des Kupfers gleichkam. Das Metall war sehr dehnbar, so dass es zu stannioldunnen Plättchen ausgehämmert werden konnte; an der Lust lief es bald an und zeigte dann einen blassgelben Ton. Seine magnetischen Eigenschaften waren entschieden geringer als die des Kobalts und Eisens; auch war es leichter schmelzbar als diese beiden Metalle. Die Versuche des Verf. ergaben ferner, dass es sich wie das Eisen schweissen liess. Der Verf. hat mittels dieses reinen Nickels nebst Kupfer und Zink die weissen Legirungen dargestellt und lobt deren ausgezeichnet silberweisse Farbe; er glaubt daher, dass sich zum Zweck der Darstellung dieser oder anderer Legirungen (wie eine solche von Aluminium und Nickel) die Bereitung des reinen Metalls sehr wohl lohnen wiirde.

Der Verf. empfiehlt ferner zur Gewinnung des Nickels aus den Nickelerzen<sup>2</sup>) diese mit dem halben Gewicht Kreide zu schmelzen,

<sup>1)</sup> London Journal of arts, Febr. 1863 p. 65; Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 437; Dingl. Journ. CLXX p. 41.

<sup>2)</sup> In England wendet man zum Ausbringen des Nickels aus den Nickelerzen (Nickelglanz, Nickelarsenkies) grosse Quantitäten von Arsen an, um ein Arsennickel von solcher Schmelzbarkeit und solchem specif. Gewichte zu erzeugen, dass es sich leicht von der geschmolzenen Schlacke oder Ganz-

wodurch man unter der Schlacke ein rohes Nickel mit 88 Proc. reinen Nickel neben Kobalt, Eisen und etwas Schwefel erhält; er giebt schliesslich zur Abscheidung des Kobalts und Nickels vom Zink, Mangan, Eisen und Kupfer folgenden Weg an: Man erhitzt die Lösung der Schwefelsäuresalze und fügt so viel schwefelsaures Ammon zu, als sich lösen will; man findet dann beim Erkalten fast alles Kobalt und Nickel als grünes Pulver abgeschieden, während die anderen Metalle in Lösung geblieben sind; die beiden ersteren bilden nämlich mit dem schwefelsauren Ammon Alaune, welche fast unlöslich in einer kalt gesättigten Lösung des genannten Salzes sind, vorzüglich wenn diese schwach angesäuert ist.

Nach H. Rose 1) lässt sich arsen freies Nickel aus Arsennickel dadurch herstellen, dass man dasselbe im feingepulverten Zustande mit Schwefel mengt und erhitzt, wobei unter Bildung von Schwefelnickel Schwefelsen verflüchtigt wird. Ein etwaiger Arsenrückhalt kann durch Rösten des Schwefelnickels und nochmaliges Erhitzen mit Schwefel völlig entfernt werden. Das zuletzt beim Rösten erfolgende schwefelsaure Nickeloxyd entlässt beim starken Glühen seine Schwefelsäure. Diese Methode wird einfacher sein, als die bisher angewandten, bei denen ein Auswaschen nöthig ist. Arsenkobalt erfordert ein öfteres Behandeln mit Schwefel, verbunden mit jedesmaliger Röstung. — Auch lässt sich das Arsen aus Kupfernickel noch schneller und vollkommener durch Schmelzen mit dem 7—8fachen doppelt schwefelsaurem Ammoniak entfernen, wobei sich basisches Nickelsulphat erzeugt und Arsen verflüchtigt wird.

Wie früher Tissier und Montefiori<sup>2</sup>), so macht gegenwärtig Valtier<sup>3</sup>) darauf aufmerksam, dass das Nickel in Folge einer werthvollen Eigenschaften als Ersatz des Silbers in vielen Fällen Anwendung finden könnte.

Ueber die Production von Nickel im Herzogthum Nassau giebt F. Odernheimer 4) folgende Notizen: Die Darstellung von reinem Nickelmetall — in ziemlich compliciter Weise auf nassem Wege — kam im Jahre 1847 auf; in diesem Jahre betrug sie 70 Centner, im Jahre 1859 nur noch 131/2 Centner, und gegen-

art trennt. Nach obigen Versuchen Thompson's ist dieses Versahren durch ein besseres zu ersetzen.

<sup>1)</sup> H. Rose (gestorben in Berlin am 27. Januar 1864), Zeitschrift für analyt. Chemie I p. 420, 425; Dingl. Journ. CLXVII p. 465; Polyt. Centralbl. 1863 p. 622; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 303.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 150.

<sup>3)</sup> Valtier, Berg- u. hüttenm. Zeitung 1863 p. 304.

<sup>4)</sup> Odernheimer, Das Berg-u. Hüttenwesen im Herzogthum Nasau, Wiesbaden 1863 p. 42.

wärtig ist sie ganz aufgegeben worden. Dafür hat man ein anderes Produkt eingeführt, nämlich eine möglichst eisenfreie Legirung von Nickel und Kupfer. Letztere Methode ist die zweckmässigste, weil die nickelführenden Erze fast durchaus auch zugleich kupferführend sind, und ohnehin die Hauptverwendung des Nickels zur Herstellung des Neusilbers dient, und daher die mit grossen Kosten ausgeführte Abscheidung des Kupfers, welche bei der Darstellung des Neusilbers wieder zugesetzt wird, als nutzlos betrachtet wird 1). Es machte aber Schwierigkeiten, die Neusilberfabrikanten zur Abnahme von Produkten zu bewegen, welche nicht gleichartig bleiben konnten, und daher eine Abänderung der Mischungsverhältnisse und der Behandlungsart nöthig machte; doch scheint dieser Standpunkt gegenwärtig zum Vortheil der Producenten wie der Consumenten überwunden zu sein.

Nach Vincent und Giles<sup>2</sup>) lässt sich metallisches Kobalt durch Behandeln einer wässerigen Lösung des Chlorürs mit Natrium-Amalgam darstellen. Es bildet sich Kobalt-Amalgam, aus welchem durch Abdestilliren des Quecksilbers das Kobalt gewonnen werden kann.

#### Chrom.

Nach Vincent und Giles<sup>3</sup>) lässt sich metallisches Chrom darstellen, indem eine wässerige Lösung von Chromchlorid mit Natrium-Amalgam behandelt wird. Es bildet sich Chrom-Amalgam, von welchem das Quecksilber abdestillirt wird.

#### Zink.

Adrien Müller4) macht weitere Mittheilungen über seine Methode der directen Zinkdarstellung in Schacht-

<sup>1)</sup> Diese Anschauungsweise, so richtig wie sie auf den ersteu Blick auch scheint, besteht die Probe nicht. Bei der Verwendung des Nickels zu Neusilber werden offenbar gerade die werthvollsten Eigenschaften des Nickels — seine weisse Farbe, seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien — maskirt. In Hinsicht darauf, dass das reine Nickelmetall geschmiedet, gewalzt, geprägt und zu Draht gezogen werden kann, sollte man daher das Nickel für sich allein verarbeiten und somit seinem reellen Werth entsprechend verwenden. W.

<sup>2)</sup> Vincent u. Giles, Philos. Magazine, 1862, Oct. p. 328; Dingl. Journ. CLXVII p. 76.

<sup>3)</sup> Vincentu. Giles, Philos. Magazine, 1863, Oct. p. 328; Dingl. Journ. CLXVII p. 76.

<sup>4)</sup> Adrien Müller, Nouvelle méthode du traitement direct des minérais de zinc dans des foyers métallurgiques; Liége 1862. (Im Auszuge Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 281 u. Polyt. Centralbl. 1863 p. 1351.)

of en 1). In einem mit Zinkerzen gespeisten Hohosen findet die Reduction des Zinkoxydes, obgleich man dieselbe durch Kohlenoxydgas bewirkt, fast nur aus zwei Ursachen statt: einmal geschieht diese Reduction bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die Reduction durch feste Kohle, dann werden die Oefen, welche sehr energisch wirken müssen, von einer beträchtlichen Menge Kohlenoxydgas durchströmt. Dennoch hat man zur Reduction des Zinkoxydes einen reichlichen und constanten Strom von Kohlensäure nöthig, welche sich fast vollständig in dem Augenblick reduciren muss, wo man die Zinkdümpfe condensiren will. Die Menge des erhaltenen Metalles hängt von der Temperatur des Apparates und von der reducirenden Kraft des Brennmaterials ab und steht im umgekehrten Verhältniss zu der Kohlensäuremenge, welche im Gasstrom beim Austritt aus dem Ofen vorhanden Zur Erhaltung von metallischem Zink muss die Kohlensäure so vollständig als möglich zerstört werden, bevor sie auf das Zink wirkt. Wenn man die Reduction des Zinkoxyds in einer Porzellanröhre vornimmt, in dieselbe Zinkoxyd bringt und dann Kohle, und die Röhre in einem Windosen bis zur angehenden Weissglut erhitzt, so wird die Kohlensäure völlig zerstört und das Zink verdichtet sich metallisch ganz nahe beim Ofen, sobald die Temperatur sinkt.

Die Bedingungen, welche im Grossen erfüllt werden müssen, sind demnach: die Reduction im Schachtofenschacht und die Zersetzung der Kohlensäure in einem mit Kohlen gerüllten Nebenschacht. Die Verwirklichung dieser Reactionen macht grosse Schwierigkeiten; es ist unmöglich, äusserlich, wie beim vorhergehenden Experiment, eine so grosse Menge Kohlen zu erhitzen, als zur Reduction der aus dem Herd rasch aufsteigenden Kohlensäure erforderlich ist. Man kann diese Hitze nur durch einen Gasstrom hervorbringen; der Ofenschacht muss in seiner ganzen Höhe nahe weissglühend erhalten werden und es ist deshalb zu den bekannten energischsten Mitteln die Zuflucht zu nehmen. Nach zahlreichen Versuchen haben sich die folgenden am wirksamsten erwiesen:

Der Apparat besteht:

- 1) aus dem Herde eines mit heisser Luft von hinreichender Pressung gespeisten Hohofens;
- 2) aus einem mit Kohlen gefüllten Schacht von 3 bis 5 Meter Höhe zur Seite des Hauptschachtes und zur Aufnahme der Gase und Dämpfe aus letzterem bestimmt;
- 3) aus einem röhrenförmigen Condensator zur Aufnahme der Gase oben am Nebenschachte.

<sup>1</sup> Jahresbericht 1862 p. 154.

Erze, Flussmittel und Brennmaterial werden, nachdem sie in einem Flammofen vorerhitzt, in den fast weissglühenden Herd gebracht und zwar erstere beiden von der einen, das Brennmaterial von der anderen Seite, um einen Anfang von der Reduction in dem Flammofen zu vermeiden. Alsdann geht die Reduction und Destillation vor den Düsen vor sich, der Gasstrom tritt bei einer sehr hohen Temperatur, einer blendenden Weissglühhitze, in den Nebenschacht und die geringe, beim Chargiren stattfindende Temperaturerniedrigung schadet der Regelmässigkeit des Ofenganges nichts. Der Schacht hat bis oben hin eine passende Temperatur, wobei die Kohlensäure zerlegt wird, während sich die Zinkdämpfe in der Vorlage verdichten. bilden sich keine Ansätze (Ofenbrüche), sondern nur eine geringe Menge von Zinkgrau. Als Flussmittel ist nicht roher, sondern gebrannter Kalk anzuwenden, die Schlacken bilden sich ohne Störung, sind sehr flüssig und frei von Zinkoxyd. Zinksilicate werden vollständig zerlegt durch die starken Basen, und durch Einfluss von Kohle und Hitze erfolgen Zinkdämpfe und Kohlenoxydgas.

Nachstehende Zusammenstellung ergiebt eine Vergleichung der alten Zinkgewinnungsmethode mit der vorstehend beschriebenen:

# Alte Methode mit unterbrochenem Betriebe.

- Rohmaterialien. Geröstete Blende; gerösteter Galmei, Kohle.
- Erhitzung der Materialien bis zur Reductionstemperatur des Zinkoxydes in Thongefüssen, welche schlechte Wärmeleiter sind.
- Langsame Destillation in Thongefässen über einem Feuerherde; theilweise Reduction.
- Condensation der Zinkdämpfe in Vorlagen; Ansammlung des Zinkstaubes in Alongen (Vorlagen, Ballons).
- Un möglichkeit des Ansammelns der letzten Rauchtheile und der Benutzung der Gase.

## Neue Methode mit continuirlichem Betriebe.

- Rohmaterialien. Rohe oder geröstete Erze: Blende, Galmei, Zinksilikat, Kohle.
- Direkte Erhitzung und continuirliches Chargiren bei derselben Temperatur, Erz und Kohlen getrennt.
- Rasche Destillation in einem Herde in Berührung mit dem Brennmaterial; vollständige Reduction.
- Condensation der Zinkdämpfe in einem Röhrenapparat von grossen Dimensionen; Ansammlung des Zinkstaubes in Kammern.
- Möglichkeit der Condensation der letzten Spuren von Zinkdampf, Zinkstaub und der brennbaren Gase.

M. E. Gatellier 1) theilt seine Erfahrungen mit über den

M. E. Gatellier, Annal. de mines, 1862 p. 145; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 355; Dingl. Journ. CLXVIII p. 278; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1661.

nachtheiligen Einfluss der Porosität der Thongefässe bei der Zinkgewinnung und die Beseitigung Während bei Darstellung von Eisen, Blei etc. der derselbeni). Verlust an Metall nur 2 bis 8 Proc. beträgt, steigt derselbe bei Zink durchschnittlich auf 26 Proc., unter den günstigsten Verhältnissen auf 20 Proc., wovon sich bei einem Versuche auf einer Hütte der Vieille Montagne nur 14 Proc. in den Rückständen nachweisen liessen, was von dem Gehalt der Erze an Zinksilicaten herrührt. Dieser grosse Verlust - ausser dem durch den Zinkgehalt der Rückstände entstehenden - hat seinen Grund in der fehlerhaften Beschaffenheit der Destillirgefässe, von welchen drei Arten zu unterscheiden sind: Gefässe, welche während der Destillation in Folge der Heizung, eines Gehaltes an Blei, Kalk oder Eisen im Erz entzwei gehen; geborstene Gefässe, welche mit nassen Thonbatzen ausgebessert sind und an den ausgebesserten Stellen Zinkdämpfe entlassen können; neue Thongefässe, über deren Eigenschaften, dampfförmiges Zink durch die Poren zu entlassen, noch wenig bekannt ist, und worüber im Nachstehenden Näheres mitgetheilt werden soll.

Versuche haben ergeben, dass die Gefässe metallisches Zink enthalten und dieses anfangs dampfformig in die Atmosphäre entlassen, bis sich äusserlich und dann auch innerlich ein verglasender Ueberzug bildet, welcher eine mehr oder weniger dunkle Farbe hat. die Gefässe äusserlich noch weiss aussehen, ist diese Verglasung nicht Sehr alte Gefässe sehen durch und durch schwarz aus. eingetreten. Die Pressung der Zinkdämpfe und in Folge dessen der Verlust durch die Poren ist am grössten, wenn die Reduction im vollen Gange ist. Enthält die Beschickung Schlacken bildende Substanzen, so erhalten die Gefässe im Innern eine die Zinkverflüchtigung hemmende Verglasung. Der Zinkverlust ist bei den vier ersten Chargen oder in den beiden ersten Tagen nach Anwendung neuer Thongefässe am grössten; erst am dritten Tage haben sich dieselben äusserlich verglast. so entstehende Verlust kann per Destillationsgefäss 2 Kilogr, oder fast 2 Kilogr. auf 100 Kilogr. producirtes Zink betragen. einer Vieille-Montagner Hutte und zu Corphalie mit künstlich glasirten und unglasirten Retorten, welche mit derselben Beschickung derselben Temperatur ausgesetzt waren, ergaben, dass man in ersteren Anfangs mehr Zink ausbrachte; später glich sich das Ausbringen in beiden Retortenarten aus. Ein Glasiren durch Einwerfen von Salz in die Retorten erwies sich nicht sehr wirksam, indem sich dasselbe lieber mit den Bestandtheilen der Beschickung als mit dem Thon verbindet.

Zum Glasiren wendet man zweckmässig folgendes praktische

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1860 p. 154.

Verfahren an: Eine möglichst gesättigte Lösung von Seesalz wird durch arabisches Gummi angesteift, erhitzt und mittels eines Pinsels zu verschiedenen Malen auf dem getrockneten und zum Brennen ferti-Statt des Pinsels kann man eine halb, cylingen Gefäss aufgetragen. drisch geformte Bürste anwenden; indem man sie in die Flüssigkeit eintaucht, braucht man die Thonröhre in der Form nur um 1800 zu drehen, um eine Schicht aufzutragen. Die so behandelten Röhren erhalten in den unteren Reihen des Destillirofens bald einen Ueberzug. während er für die oberen Röhren vielleicht nicht flüssig genug ist. Nimmt man ein zu leichtslüssiges Material, welches im Brennofen schmilzt, so geht beim Transport des Gefässes in den Destillirofen der Ueberzug leicht ab und dasselbe wird leichter zerstört. verglaster Tiegel kostete 0.05 Frcs. mehr als ein gewöhnlicher, lieferte aber 2 Kilogr. Zink mehr, so dass man fast 1 Frcs. Gewinn hat gegen 0.05 Frcs. Kosten. Sowohl beim belgischen als beim schlesischen Process ist das Glasiren der Thongefässe zulässig und gestattet nicht nur ein grösseres Ausbringen an Zink, sondern verhütet auch den Schaden, welcher der Umgebung der Hütte durch die sonst entweichenden Zinkdämpfe erwächst.

#### Blei.

M. Cahen 1) liefert eine (in Belgien gekrönte) Abhandlung über die Metallurgie des Bleies. Das Wesentliche der Arbeit lässt sich in folgende Punkte zusammenfassen: 1) Die rationellste Methode des Flammofenschmelzens besteht in einer langsamen und methodischen Röstung, welche in der Reaktionsperiode selbst nicht über helle Rothglut zu steigern ist, und Erzeugung reicher, im Schacht-2) Die Niederschlagsarbeit ofen zu verschmelzender Rückstände. kann an manchen Orten wohl begründet sein; aber Hütten, die eine andere Methode anwenden können, namentlich die belgischen, dürfen 3) Das Verschmelzen gerösteter Erze im sich ihrer nicht bedienen. Schachtofen mit rundem Querschnitt bei 3 Düsen (castilianische Oefen) scheint gewisse Vortheile gegen Oefen mit rectangulärem Querschnitt zu geben, und im Allgemeinen sind Oefen mit grossem Querschnitt und 2 Formen vortheilhafter, als einförmige, werden deshalb immer häufiger angewandt. 4) Zur Verminderung der Blei- und Silberverluste empfiehlt es sich, die Erze nicht völlig abzurösten und zuletzt die Temperatur bis zum Fritten derselben zu steigern. 5) Es liegt

<sup>1)</sup> M. Cahen, Revue universelle, d'une année, 1863 1 et 2 livraison; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 366.

im Interesse jeder Hütte, ihre Bleie wohl zu reinigen und sie immer von einem gewissen Grade der Reichheit zu liefern, den man nur durch Pattinsoniren erreichen kann. Letzterer Operation muss nöthigenfalls ein Raffiniren vorangehen. 6) Bei unreinen Erzen müssen alle unreinen Abfälle nicht wieder mit Erzen verschmolzen, sondern für sich auf minder reine Metalle verarbeitet werden. 7) Magere rohe Steinkohle, welche zu Tarnowitz sehr gute Resultate gegeben hat, könnte mit Vortheil auf belgischen Hütten angewandt werden. 8) Kokssteine haben auf den Oberbarzer Hütten sich wohl bewährt.

M. L. Moissenet<sup>1</sup>) giebt eine ausführliche Beschreibung der Verarbeitung des Bleiglanzes im Waleser Flammenofen auf den Hütten zu Pontesford bei Shrewsbury (Shropsire). Die Arbeit gestattet keinen Auszug.

E. H. Lampadius<sup>2</sup>) beschreibt das Zugutemachen armer quarziger Weissbleierze. Man behandelt dieselben in der Wärme auf Blei- oder Steinplatten mit Salzsäure, laugt das gebildete Chlorblei mit siedendem Wasser aus und zerlegt es, nachdem es sich beim Erkalten der Lösung zum grössten Theil ausgeschieden hat, mittelst Zinks und wenig Wasser. Der ausgeschiedene Bleischwamm wird im Schachtofen umgeschmolzen, das gebildete Chlorzink durch Zusatz von Chlorkalk von Eisen befreit, dann durch gebrannte Kreide Zinkoxyd gefällt und dieses als Zinkweiss verwerthet oder reducirt.

Richardson<sup>3</sup>) führt das antimonhaltige Hartblei dadurch in weiches Blei über, dass er dasselbe in einem eisernen Kessel schmilzt und durch das geschmolzene Metall einen Strom überhitzter Luft treibt. Das Antimon wird hierdurch oxydirt, eben so auch ein kleiner Theil des Bleies, welche auf der Oberfläche des Bleies als Schaum sich abscheiden und abgeschöpft werden.

C. Stetefeldt 4) theilt einen Entwurf zu einer wissenschaftlichen Behandlung des Pattinson'schen Krystallisationsprocesses mit, der nicht wohl einen Auszug gestattet. Es sei daher auf das Original verwiesen.

F. Moldenhauer 5) beschreibt die Bleiarbeit mit silber-

<sup>1)</sup> M. L. Moissenet, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 243, 251, 261 u. 265.

<sup>2)</sup> E. H. Lampadius, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 220; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 380; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1031.

<sup>3)</sup> Richardson, Chemical News, 1863 Oct. p. 164; Répert. de chim. appl. 1863 p. 476.

<sup>4)</sup> C. Stetefeldt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 64 u. 70. — (Vergl. auch ibid. p. 297 u. 381.)

<sup>5)</sup> F. Moldenhauer, Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1863 p. 118; Berg-u, hüttenm. Zeit. 1863 p. 89.

haltigen Erzen (Bleiglanze mit Bleisulfat und Bleicarbonat) auf der Hütte San Jacinto in Spanien. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, führen wir die Produkte der Hütte an. Diese sind: a) Werkblei mit 0,25-0,50 Proc. Ag, in Barren von 50 Kilogr. Gewicht gegossen und an die Pattinsoniranstalten zu Marseille und Newcastle upon Tyne verkauft. Solches Werkblei bestand aus 98,16 Pb, 1.06 Sb. 0.11 As. 0.33 Cu. 0.10 Fe. 0.242 Ag. Bleischaum vom Raffiniren des Bleies im Flammofen gab ein Blei von folgender Zusammensetzung: Pb 80.59, Sb 17,88, As 0,49, Cu 0,50, Fe 0,27 und Ag 0,08. b) Gekrätz. Das Geschur kommt zur nächsten Beschickung, Ofenbrüche desgleichen. Fällt zufällig Stein in grösserer Menge, so wird derselbe mit schwerschmelzigen, kalkhaltigen Mineralien bei mehr Kohlen verschmolzen, wobei absetsbarer Stein c) Fluostaub, welcher den Bleiverlust von 10 Proc. durch Wiedergewinnung und Verhüttung auf 3-4 Proc. herabbringt. hält in 24 Stunden bei einer Beschickung, welche 8 Kubikcent. Blei enthält und 7 Kubikcent. Werkblei liefert, 0,60 Kubikcent, Rauch. und die 8 Kubikcent. Blei der Beschickung vertheilen sich dann wie folgt: in Werkblei gewonnen 7,0, Blei als Rauch gewonnen 0,6, Blei in Schlacken verloren 0,2 und als Rauch verloren 0,2 Kubikcent. Man macht den Rauch mit Chlornstrium haltendem Wasser an, formt daraus Würfel von 1 Decim. Seite und giebt dieselben zur Erzbe-Der Rauch wird von Zeit zu Zeit dadurch calcinirt und in zusammenhängenden Stücken erhalten, dass man ihn im unteren Theile des Rauchkanals anzündet. Nach 14 Tagen ist die Calcination beendigt, der Rauch lässt sich jetzt besser, als in uncalcinirtem Zustande ausräumen und wirkt auf die Gesundheit der Arbeiter weniger schädlich.

Vohl<sup>1</sup>) macht Mittheilungen über den schädlichen Einfluss der Gase und Dämpfe aus Blei- und Zinkhütten. Peltzer fand in verwelkten Blättern und Baumrinden aus Stolberg resp. 0,27 und 0,54 Proc. Blei- und Zinkoxyd und macht auf die Schädlichkeit dieser Stoffe, so wie auch der beim Blenderösten entstehenden schwefligen Säure aufmerksam. Vohl bestätigt die Schädlichkeit der Zinkdämpfe bei Borbeck, so wie auch der in Verkokungsöfen gebildeten schwefligen Säure.

Vohl, Dingl. Journ. CLXIX p. 204; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863
 Répert. de chim. appl. 1863 p. 407.

#### Zinn.

Vogelsang 1) beschreibt die Verhüttung der Zinnerze zu Schlackenwalde. Der fein gepochte und auf deutschen Schlämmgräben verwaschene Zinnstein wird mit 5 Proc. Kochsalz in Quantitäten von 4 bis 5 Ctrn. 8 Stunden lang bei einem Aufwande von 25 Kubikfuss Steinkohlen im Flammofen geröstet, das dabei gebildete Kupferchlorid und wolframsaure Natron mit Wasser extrahirt, aus der Lauge das Kupfer durch Eisen und wolframsaurer Kalk durch Chlorcalcium gefällt. Das rückständige Röstgut verschmilzt man nach vorherigem Schlämmen in niedrigen Schachtöfen und sticht etwa alle 21/2 Stunden 2 Centner Zinn ab, welches man saigert, den Rückstand nochmals in irdenen Topfen einschmilzt, mit grünen Reisern umrührt und den letzten Rückstand, von dem guten Zink getrennt. beim Verschmelzen im Schachtofen wieder zusetzt. Die Campagnedager richtet sich nach den Erzvorräthen. Man verschmolz z. B. in 73 Stunden 50 Centner Erz mit 56 Kübeln à 10 Kubikfuss Holzkohlen auf 24 Ctr. Metall. Die jährliche Production an Zinn beträgt 300 bis 350 Ctr.

#### Antimon.

E. Reichardt<sup>2</sup>) (in Jena) giebt Notizen über die Gewinnung von Schwefelantimon und Antimonregulus bei Schleiz (Fürstenthum Reuss-Schleiz). Der im Grauwackenschiefer auf Gängen von 1 bis 7 Fuss Mächtigkeit vorkommende Grauspiessglanz wird in den reicheren Partieen gleich als Spiessglanz verkauft, die ärmeren Erze gesaigert oder beide auf Regulus verschmolzen. Das Saigern und Reguliren geschieht in einem Flammofen, das Raffiniren des Metalls im Tiegelofen. Mittelst Cyankaliums geschmolzen, erhält man aus dem Material 75,2-78 Proc. reines Metall; beim Schmelzen im Grossen 79,7 Proc. Ein Essenansatz bestand aus antimoniger Säure. Das Schwefelantimon ist frei von Blei, enthält nur wenig Eisen und weniger Arsen, als fast alle andern Sorten, nämlich strahliges 0,152 und körniges 0,040 Proc. As S3; es enthielten Schwefelantimon aus Spanien 0,063, von Rosenau 0,150, von Harzgerode 0,235, aus Ostindien 0,490, von Brandholz 0,185 Proc. As Sa.

<sup>2)</sup> E. Reichardt, Dingl. Journ. CLXIX p. 281; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 380.



<sup>1)</sup> Vogelsang, Preuss. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen, 1862, p. 165; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 68; Polyt. Centralbl. 1863 p. 485; Chem. Centralbl. 1863 p. 927.

Nach dem mining and smelting magazine 1) stellte man in England Antimon aus Erzen von Borneo auf folgende Weise dar 2). Das gewöhnliche Erz ist Grauspiessglanzerz; Antimonoxyd, obgleich ebenfalls in grossen Quantitäten eingeführt, wird selten zur Darstellung des Metalls benutzt. Bei seiner alleinigen Verwendung und in grösseren Quantitäten dem Schwefelmetall zugesetzt, zerstört es leicht die Schmelztiegel; in kleineren Quantitäten jedoch verleiht es dem Metall ein besseres Aussehen, als das aus reinem Schwefelmetall dargestellte besitzt. Neuerlich ist ein Patent für den Ersatz des Bleiweisses durch Antimonoxyd ertheilt 3). Die Darstellung des metallischen Antimons ist ein sehr einfacher Process, das Metall schmilzt schon bei einer Temperatur von 4250. Sehr wichtig ist dabei die Qualität der Tiegel. In den meisten Fällen werden dieselben auf den Hütten angesertigt, da die angekauften nicht allen Anforderungen entsprechen. Die Tiegel müssen weniger einer hohen Temperatur widerstehen können, als bei geringer Hitze das Metall am Durchgehen hindern. Die Tiegel werden aus einem Gemenge von feuerfestem Thon, Graphit und alten Tiegelscherben angefertigt.

Die Antimondarstellung zerfällt in drei Processe: Rohschmelzen der Erze, Feinschmelzen des Rohmetalles und Raffiniren des dargestellten Metalls.

1) Das Rohschmelzen. — Das in Stücke von halber Eigrösse zerschlagene Erz wird in Quantitäten von 40 Pfd. in einen schwach rothglühenden Tiegel geschüttet, hierauf eine Quantität Schlacke von der zweiten Operation hinzugefügt, welche etwas Alkali enthält und die Verschlackung der Erden des Erzes befördert. Auf das Ganze kommen ca. 20 Pfd. altes Brucheisen. Der Eisenzuschlag richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes, im vorliegenden Falle ist angenommen, dass das Erz 50-55 Proc. Antimon enthält. Das Ganze wird nun allmälig in Fluss gebracht und die Eisenstücke hineingedrückt, wo dieselben sich rasch mit dem Schwefel verbinden, während metallisches Antimon ausgeschieden wird. Wenn das Ganze nach 11/e bis 2 Stunden geschmolzen ist, wird der Inhalt des Tiegels in eine conische Eisenform gegossen, der Tiegel wieder auf das Feuer gebracht und eine neue Charge geschmolzen. Die geschmolzene Masse lässt sich nach dem Erkalten mit leichten Hammerschlägen in Schwefeleisen und robes Antimonmetall scheiden. Ein Mann schmilzt in 12 Stunden 10-11 Centner Erz.

<sup>1)</sup> Mining and smelt. Magazine Vol. III p. 136 (Nr. 15); Berg- und hüttenm. Zeit. 1863 p. 328.

<sup>2)</sup> Vergl. Jahresbericht 1862 p. 191.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1861 p. 273.

- 2) Feinschmelzen des Rohmetalls. Die Metallkönige werden zerschlagen, um nach ihrem Bruch beurtheilen zu können, ob zu viel oder zu wenig Eisen beim Schmelzen zugeschlagen war. Es ist gerathener, eher zu viel als zu wenig Eisen zuzusetzen, denn durch Zuschlag von etwas rohem Erz ist dieser Fehler leicht wieder gut gemacht. Die einzelnen Stücke werden nun von einander separirt und die, welche einen Ueberschuss an Eisen enthalten, zusammen mit denen verschmolzen, welchen beim Rohschmelzen davon zu wenig zugetheilt war. 70—80 Pfd. werden in einem Tiegel mit Salz geschmolzen und dann in kugelförmige eiserne Formen gegossen, was in 1 bis 1½ Stunden geschehen ist. Nachdem alle Schlacke sorgfältig entfernt ist, wird der Kuchen zerschlagen und die Stücke sorgfältig sortirt, um zum Raffiniren ein passendes Gemenge zu erhalten.
- 3) Rassiniren. 60 bis 70 Pfd. des von der zweiten Operation erhaltenen Metalles werden in einem rothglühenden Tiegel mit 1 bis 2 Pfd. amerikanischer Pottasche und 10 Pfd. Schlacke von derselben Arbeit geschmolzen. Wenn die Charge völlig geschmolzen ist, rührt sie der Arbeiter mit einem Eisen um und beurtheilt nach dem Aussehen der anhastenden Schlacke, ob die Arbeit beendigt ist. Dieselbe muss glänzend und von tief schwarzer Farbe sein. Dann wird das Metall in Formen gegossen. Hierbei muss die Oberstäche ganz mit Schlacke bedeckt sein, sonst kann die ersorderliche Krystallisation nicht stattsinden, eben deshalb dürsen auch die Formen während des Kühlens des Metalles nicht erschüttert werden. Ein Arbeiter kann in 12 Stunden 15—17 Centner Metall darstellen.

# Quecksilber.

O. Schmitz<sup>1</sup>) giebt Notizen über die Quecksilbergewinnung in Californien. Zur Quecksilberdestillation dienen folgende Oefen: a) Almadenöfen mit unterbrochenem Betriebe, welche grosse Quecksilberverluste bei einem bedeutenden Aufwand an Zeit und Brennmaterial geben, aber noch häufig zu Neualmaden für reiche Erze in Anwendung sind. b) Schachtöfen mit continuirlichem Betriebe, auf Pioneer-Mine in Aufbau begriffen. c) Retortenöfen, welche zwar theurer im Betriebe, aber ein grösseres Quecksilberausbringen, als die übrigen Oefen geben und bei reichen Erzen Nutzen gewähren, sobald der Verlust an Quecksilber in letzteren die Mehrkosten der Reduction in den Retortenöfen übersteigt. Rotirende Retorten ge-

<sup>1)</sup> O. Schmitz, Berggeist 1862 Nr. 85; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 87.

statten den festliegenden horizontalen oder stehenden gegenüber eine grössere Produktion. Die jährliche Quecksilberproduktion auf der ganzen Erde beträgt 6,100,000 Pfd., der Konsum 5,100,000 Pfd. Californien liefert 3,550,000, Peru 300,000, Almaden 2,000,000 und Deutschland, Oesterreich und Frankreich 250,000 Pfd.

C. A. Grüel¹) (in Berlin) beschreibt folgende verbesserte Methode der Darstellung des Kienmayer'schen Amalgams. Er verwandelt die festen Bestandtheile der bekannten Mischung (2 Gewichtstheile Quecksilber, 1 Gewichtstheil Zinn und 1 Gewichtstheil Zink) in ihrem reinsten oxydfreien Zustande an der Drehbank in sehr feine haarlockenförmige Theile, und behandelt so fort die ganze vorhandene, höchst voluminöse Masse, nach allmäligem Eintragen in einen vorher erwärmten eisernen Mörser, bis zur erlangten Gleichförmigkeit. Dieses Amalgam, in gut verschlossenem Glase aufbewahrt, hat zwar wie gewöhnlich die Neigung, in den krystallinischen Zustand überzugehen, es lässt sich aber leicht pulvern, und äussert unter Zusatz einer ganz geringen Menge gewöhnlichen Kerzentalgs (nicht Stearin) eine vorzügliche Wirkung. Die Schmelzung der Metalle mit ihren unvermeidlichen Nachtheilen ist durch die angegebene Methode ganz beseitigt.

## Metallurgische Literatur.

Von grösseren Werken über Metallurgie sind im Laufe des Jahres 1863 erschienen;

 Bruno Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium, Freiberg 1863; J. G. Engelhardt (Bernhard Steinbach), 2. Aufl., II. Bd.

Der zweite Band der neuen Auflage von Korl's klassischem Werke, welches mit völligem Rechte von der Kritik an die Seite der Werke eines Karsten, eines Th. Scheerer, eines J. Percy gestellt worden ist, enthält die Metallurgie des Bleies, des Kupfers, des Zinkes, des Cadmiums, des Zinnes, des Quecksilbers und des Wismuthes. Die logische Anordnung des Ganzen und die präcise Diction zeichnet das Werk, abgesehen von seinem gediegenen Inhalt, vor mehreren anderen ähnlicher Tendenz vortheilhaft aus.

 C. Stölzel, Metallurgie, Braunschweig 1863, Fr. Vieweg u. Sohn.

Von C. Stülzel's Metallurgie, welche dem Prospectus nach in zwei Bände, die Gewinnung der Metalle und deren Verarbeitung umfassend, zerfällt, ist die erste Lieferung, das chemische und physikalische Verhalten und den allgemeinen Theil der Metallgewinnung (Rohmaterialien, Producte und Abfälle) enthaltend, erschienen. Die Berg- und hüttenmännische Zeitung (1863 Nr. 27 p. 240) sagt darüber: "Die in den Text eingedruckte grosse

<sup>1)</sup> C. A. Grüel, Poggend, Annal. CXVII p. 527; Polyt. Centralbl. 1863 p. 287; Polyt. Notizbl. 1863 p. 10.

Anzahl ausgezeichneter Holzschnitte macht die Schrist besonders werthvoll und namentlich für das erste Studium der Metallurgie sehr empschlenswerth." — In buchhändlerischer Hinsicht ist das auf das Buch angewendete System der Bisurcation erwähnenswerth; es bildet nämlich nach dem von der Verlagsbuchhandlung ausgegebenen Verzeichnisse nicht nur den 7. und 8. Band des Bolley'schen Handbuches der chemischen Technologie, sondern auch den 3. u. 4. Band von Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie. Es müsste eine heillose Verwirrung in der Literatur geben, wenn ein solches Gebahren Nachahmer fände!

3) J. Percy, Die Metallurgie. Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legirungen in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung. Uebertragen und bearbeitet von F. Knapp, Ersten Bandes zweite Hälfte, Braunschweig 1863, Fr. Vieweg und Sohn.

Die erste Hälfte des ersten Bandes handelt von den physikalischen Eigenschaften der Metalle, den metallurgischen Processen, den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien, die vorliegende zweite Hälfte betrachtet die specielle Metallurgie des Kupfers und des Zinkes und die Legirungen aus Kupfer und Zink (Messing, Muntzmetall, Aichmetall, Rothmetall). Die chemische Metallurgie ist durch Percy's Werk um zahlreiche Thatsachen reicher geworden und die Technologie schuldet Dank dem englischen Hersungeber und Prof. Knapp, welcher durch die Bearbeitung des Percy'schen Werkes das treffliche Buch dem deutschen technischen Publikum erst zugänglich gemacht hat.

4) C. Fr. Plattner, Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Herausgegeben und vervollständigt von Th. Richter, Freiberg 1863, J. E. Engelbardt. In zwei Bänden.

Die Redaktion der Berg- und hüttenm. Zeitung 1863 p. 420 sagt über das Werk Folgendes: Wie alle Arbeiten Plattner's, so zeichnet sich auch diese durch Gediegenheit und eine klare Darstellung des Stoffes aus; sein Schüler hat es verstanden, im Sinne des leider so früh verstorbenen Meisters das in stetem Fortschreiten begriffene hüttenmännische Wissen bis auf die neuesten Ergebnisse zu vervollständigen und möglichst präcis zusammenzufassen. Neben schon Publicirtem enthält das Werk viel Neues, so namentlich Angaben über die interessanten und vielseitigen Freiberger Hüttenprocesse, welche bedauerlicher Weise dem hüttenmännischen Publikum so selten geboten werden. Gute Holzschnitte erläutern den Text, und die äussere Ausstattung des Werkes kann nur zu dessen Empfehlung dienen.

In der vorliegenden Schlusslieferung wird die Behandlung geschwefelter Kupfererze in Schachtöfen, welche schon in der vorigen Lieferung begonnen, fortgesetzt und durch eine Anzahl von Beispielen (Atvidaberg, Agordo, Oker, Mansfeld, Freiberg) erläutert; dann folgt die Zugutemachung der geschwefelten Erze in Flammöfen (Waleser Process), der oxydirten Erze in Schachtöfen (Perm), des gediegenen Kupfers in Flammöfen (Detroit), und den Schluss bildet die hydrometallurgische Verarbeitung der Erze und die Anwendung des Kupfers. In ähnlicher vollständiger Weise werden die übrigen Metalle abgehandelt, wie nachstehender kurzer Inhalt ergiebt. Silber: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden, Darstellung von silberhaltigem Blei, Pattinsoniren und Abtreiben desselben, Feinbrennen des Silbers, Silbergewinnung auf nassem Wege durch Amalgamation, so wie durch Auflösung und Fällung, Anwendung des Silbers. Gold: Eigenschaften,

Erze und Probirmethoden, Goldgewinnung durch Verwaschen, Amalgamiren und Chloriren. Scheidung von Gold und Silber. Anwendung des Goldes. Platin: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden, Gewinnung des Platins auf trocknem und nassem Wege. Anwendung. Quecksilber: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden. Quecksilbergewinnung durch Röstung und Zerlegung des Zinnobers durch Zuschläge. Anwendung. Arsen: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden. Darstellung von metallischem Arsen, gefärbten Arsengläsern und arseniger Säure. Auwendung. Zink: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden. Zinkgewinnung in Schlesien, Belgien, England und Kärnthen und in Schachtöfen, Anwendung. Nickel: Eigenschaften, Erze und Probirmethoden, Darstellung von Stein, Speise und metallischem Nickel, Zusammensetzung desselben und Anwendung. Kobalt: Erze und deren Probirung, Darstellung von Smalte, Anwendung. Die vorhergehende Lieferung des zweiten Bandes enthielt die Hüttenkunde des Antimons, Wismuths, Zinnes, Bleies und theilweise, wie erwähnt, des Kupfers, der erste Band den praparativen Theil der Hüttenkunde

# II. Gruppe.

# Schwefelsäure- und Sodafabrikation,

Sulfat, Salzsäure, Chlorkalk, Phosphor.

#### Schwefel und Schwefelsäure.

P. Bianchi 1) berichtet über die Schwefelgewinnung in Italien?). Die Gesammtproduktion steigt nicht über 300,000 Tonnen (6 Mill. Centner) und repräsentirt im rohen Zustande einen Werth von 80 Millionen Frcs. Den grössten Theil liefert Sicilien, die Romagna hat eine jährliche Produktion von 8000 Tonnen (160,000 Centner). Seit etwa 10 Jahren hat man in Sicilien wesentliche Verbesserungen in dem Ausschmelzen des Schwefels aus der Bergart eingeführt; man bewirkt zwar das Aussaigern immer noch, indem man einen Theil des Minerals verbrennt und preisgiebt; aber während man diese Operation früher in kleinen offenen cylindrischen Oefen (calcarelle) vornahm, führt man das Ausschmelzen jetzt so aus, dass man das Material in grosse Haufen schichtet, diese mit einer Lage Erde bedeckt und dann anzündet; die Haufen haben viel Aehnlichkeit mit den Meilern bei der Verkohlung des Holzes. Diese Haufen (calcaroni) besitzen ein beträchtliches Volum; sie fassen oft so viel Material wie 400 der früheren Oefen zusammen. Durch diese Abänderungen werden mehrere Vortheile erzielt. Die Ausbeute an Schwefel wird um 1/5 vermehrt, indem die Verluste durch Bildung von schwefliger Säure geringer sind; ausserdem kann diese Haufensaigerung zu

2) Jahresbericht 1861 p. 147.

<sup>1)</sup> Bianchi, Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 311; Monit. scientifique 1863 p. 799; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1446.

jeder Jahreszeit und in der Nähe der Wohnungen vorgenommen werden, während früher die Oefen meilenweit davon entfernt bleiben mussten; endlich ist die Gefahr für die Arbeiter beinahe ganz vermieden.

Die in Bologna gegründete "Gesellschaft zur Gewinnung des Schwefels in der Romagna" besitzt 8 Distrikte, von denen fünf (Firmignano, Luzzena, Fosco, Busta und Montemauro) in der Provinz Forli (Romagna), drei (Perticara, Marazzana, Montecchio) in den Provinzen Urbino und Pesaro liegen. Der gewonnene Schwefel wird hauptsächlich zu Rimini raffinirt: der Preis desselben ist in Rimini oder Cesena für die Tonne in Broten 213,10 Frcs. und in Stangen In Neapel ist der Schwefel auf verschiedene Punkte 254.35 Fres. vertheilt, aber nur in kleinen Quantitäten anzutreffen. In dem valkanischen Gebiet der Solfataren ist er mit Thon u. s. w. gemengt, von welchen Körpern er durch Sublimation getrennt wird; die Ausbeute ist nicht bedeutend. Man findet in gleicher Weise in dem Distrikt Majella zerstreut kleine Lager; dasjenige bei Santa-Liberata wird aus-Bei Civitanova (Provinz Molise) soll ein Kalklager, imprägnirt mit Schwefel, entdeckt worden sein; man weiss aber über Gehalt und Ausdehnung des Lagers nichts Näheres; eben so wenig kennt man einen andern Fundort, Santa-Regina, 2 Meilen östlich von Ariano. In Sicilien findet sich der Schwefel in einer Formation. welche einen grossen Theil der Insel einnimmt und sich vom Aetna bis in die Nähe von Trapani erstreckt. Diese Formation besteht wie in der Romagna aus Gyps, Kalkstein und mehr oder weniger mergel-In den beiden ersten Gesteinen findet sich der haltigen Thonen. Schwefel bald gleichförmig, bald unregelmässig eingelagert, zuweilen in kleinen parallelen Adern, seltener in Krystallen (die Schwefelkrystalle sind nicht selten von Cölestin begleitet); in den Thonen dagegen findet man ihn in kugeligen Massen; diese Art des Vorkommens zeigt sich im continentalen Italien gleichfalls. Die Schwefelgruben Siciliens, deren Zahl ungefähr 50 beträgt, beschäftigen 20,000 Arbeiter; die ergiebigsten liegen in den Provinzen Caltanisetta und Girgenti, dann kommen die von Catania, Palermo und Trapani. Gewinnung geschieht, wie oben erwähnt, durch Saigerung in calcaroni; der Verlust dabei beträgt ein Drittel. Das Raffiniren geschieht nur zum geringen Theil auf der Insel selbst; meist wird der rohe Schwefel Im Jahre 1861 betrug die Produktion von Sicilien 250,000 Tonnen; davon lieferte die Provinz Caltanisetta ungefähr die Hälfte, Girgenti ein Drittel, Catania 25,000 Tonnen, Palermo 20,000 Tonnen; die Produktion von Trapani ist unbedeutend.

Seit dem Jahre 1860 kommen ganze Schiffsladungen eines

schwefelhaltigen Minerals<sup>1</sup>) von der griechischen Insel Milo behufs der Schwefelsäurefabrikation nach England, welches enthält:

| Schwefel | 24,00 | Schwefelsauren Kalk | 62,30 | Sand etc. | 6,00 | Wasser | 7,00 | 99,20 |

Beim Verbrennen dieses Minerals sind Schwierigkeiten vorhanden, ausser wenn man mit sehr grossen Massen operirt.

F. Schönichen 2) macht Mittheilungen über die Schwefelkiese (Spaniens) zur Schwefelsäurefabrikation mit Bezug auf die Verarbeitung des Stassfurter Salzes. Bis zum Jahre 1863 sind bereits zwischen Stassfurt und Leopoldshall sechs Concessionen zu Einrichtungen chemischer Fabriken ertheilt worden, welche neben der Verarbeitung von Abraumsalzen auch Steinsalz in das Bereich ihrer industriellen Thätigkeit zu ziehen beabsichtigen, um daraus die verschiedensten chemischen Produkte herzustellen. Hauptreagens zur Trennung der aus dem Rohmaterial zu ziehenden werthvollen Stoffe behufs Einführung derselben in andere chemische Verbindungen oder behufs gänzlicher Isolirung ist die Schwefelsäure. Gebunden an alkalische Erden und auch an Magnesia findet sich dieselbe neben dem Rohmaterial abgelagert in mächtigen Schichten von Gyps, Anhydrit, sowie auch im Kieserit dort vor. Der technischen Chemie ist indessen ein billiger und sicherer Weg zur Ueberführung dieser Schwefelsäure an Alkalien zur Herstellung von gesuchten Handelsprodukten im Grossen nicht bekannt, und die chemischen Fabriken sind daher genöthigt, sich nach einem billigen Rohstoff umzusehen, der ihnen die Schweselsäure auf eine leichte Weise in der Menge zu liefern im Stande ist, wie sie von der Menge der von ihnen zu verarbeitenden alkalischen Salze beansprucht wird.

Der deutsche Markt bietet dafür Schwefel, die Bergwerke Schwefelkiese und Schwefelverbindungen, aus denen beträchtliche Mengen von Schwefel und Schwefelsäure gewonnen werden und zum Verkauf gelangen. Der Rohschwefel Siciliens, so wie der raffinirte Schwefel hat indessen immer noch einen verhältnissmässig hohen Preis für die Darstellung billiger Schwefelsäure. Die Schwefelgruben Siciliens haben in den letztverflossenen Jahren nach der Aussage dortiger

<sup>1)</sup> Nach dem Bericht von Stevenson, Clapham und Richardson über die chemische Industrie an der Tyne; Répert. de chim. appl. 1863 p. 426.

<sup>2)</sup> F. Schönichen, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure<sup>1</sup> 1863 p. 51; Dingl. Journ. CLXX p. 448; Polyt. Centralbl. 1863 p. 252; Chem. Centralbl. 1863 p. 1081. — Vergl. auch Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 200, 229 u. 272.

Wagner, Jabresber, IX.

Grubenbesitzer selbst nicht mehr die reichen Schwefelthone geliefert, wie früher, so dass ein Sinken der Schwefelpreise bei steigender Nachfrage kaum erwartet werden darf. Der Ankauf von Schwefelsäure für den Bedarf im Grossen und deren Transport, gebunden an die zerbrechliche Emballage, ist kostspielig und beschwerlich durch das Gewicht des damit verbundenen Wassergehaltes. Die nächste und billigste Schwefelquelle für jene Fabriken wäre demnach der Schwefelkies, der in den Gruben des Ober- und Unterharzes, des Anhaltischen Harzes und in den Braunkohlenablagerungen der Saal- und Elbmulde als accessorischer Gemengtheil der Kohlen und ihrer sie begleitenden Thouschichten gefunden wird. Die Communion Unterharz dürfte aus ihrem Rammelsberge schon eine beträchtliche Menge von Schwefelerzen zu fördern im Stande sein, da die Fortsetzung des Rammelsberger Erzstockes seit einigen Jahren mit Sicherheit konstatirt ist, indessen werden zu dessen Ankauf chemische Fabriken, welche nicht in nnmittelbarer Nähe liegen, sich nicht leicht verstehen können, auch selbst wenn der in den Erzen enthaltene Schwefel zu bedeutend billigerem Preise als der Rohschwefel gegeben würde, nicht nur weil der Verkäufer auch die Bezahlung der gleichzeitig darin enthaltenen Silber-, Blei-, Kupfer-, Nickel- etc. Mengen fordern würde, sondern auch weil der nicht unbeträchtliche Arsenikgehalt derselben nachtheilig auf die Schwefelsäurefabrikation in Kammern einwirkt und die Operationen der Darstellung vermehrt. Die Schwefelkiese des Anhaltischen Harzbergbaues, der davon verhältnissmässig nur geringe Quantitäten zu produciren im Stande ist, welche zum Theil auf dem dortigen Vitriolwerke verarbeitet, zum Theil schon an chemische Fabriken verkauft werden, würden sich in Folge ihrer im Vergleich zu denen des Rammelsberges geringeren Festigkeit und leichteren Röstung besser zur Schwefelsäurefabrikation eignen, auch da dieselben ohne andere verwerthbare Metallvererzungen vorkommen und nur sehr geringe Mengen von Arsenikkies eingemengt enthalten. Das dort gewinnbare Quantum zur Verarbeitung von nur mittelgrossen Salzquantitäten ist jedoch bei Weitem nicht ausreichend. Es bleiben demnach im Umkreise der chemischen Fabriken nur noch diejenigen Braunkohlengruben durchsuchen übrig, denen der Schwefelkies im Gemenge mit der Kohle bis jetzt noch ein Hinderniss zur flotten Debitirung ihres Brennstoffs gewesen ist. Sowohl den Grubenbesitzern, wie den Käufern der Kohle würde sehr damit gedient sein, wenn die Kohlen reiner von Schwefelkies hergestellt und aus dem ausgeklaubten Kiese eine verkäufliche Waare geschaffen werden könnte. Allein auch das hierdurch erlangte Quantum von Wasserkies würde bei seiner Leichtverwitterbarkeit ein nicht sehr geeignetes Material zum Versenden sein und den Ansprüchen der Fabriken in Anbetracht auf Reinheit und Menge schwerlich genügen.

Die bis jetzt bekannten grössten Lagerstätten von Schwefelkies besitzt die Provinz Huelva in Spanien, die seit dem Jahre 1855 als solche ausgebeutet werden. Bis dahin hatte die spanische Regierung seit fast einem Jahrhunderte die Grube von Riotinto spärlich bebaut. Dem Beispiele der Regierung waren einige kleinere Unternehmen gefolgt, und man gewann dort aus den immensen Massen von Schwefelkies nur diejenigen, die sich durch ihren Gehalt an Kupfer zur Gewinnung dieses Metalls durch Cementation am meisten eigneten. Zubussen jedoch, die das Gouvernement für diesen Betrieb zu leisten hatte, gaben Veranlassung, die Grube im Jahre 1851 zum Verkaufe auszuschreiben, aber vergebens. Das Ausgebot derselben hatte indessen die Aufmerksamkeit inländischer wie ausländischer Kapitalisten herangezogen, die Provinz Huelva wurde dadurch einer geognostischen Untersuchung unterworfen, und bald fand man eine Menge solcher Lagerstätten angedeutet durch grosse Reihen alter Schächte. Haldenund Schlackenhaufen, die, wie sich später zeigte, römischen und phönicischen Ursprungs sind, zu welchen Zeiten, nach der bedeutenden Ausdehnung der Grubenbaue und der Grösse der Schlackenhalden zu urtheilen, der Bergbau und die Verhüttung in grossem Maasstabe Jahrhunderte hindurch im lebhaften Betriebe gestanden haben muss. Unter denen, die um die Aufsuchung dieser Lagerstätten am eifrigsten bemüht gewesen sind und die grössten Schwierigkeiten bei der Untersuchung und Wiederaufnahme derselben überwunden haben, steht dem Deligny das grösste Verdienst zu.

Sämmtliche Lagerstätten liegen in einer Zone von 5 Leguas Breite, die sich parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla über das südlich von jenem Gebirge gelegene Hügelland hin durch Portugal bis an das atlantische Meer erstreckt und eine Längenausdehnung von ungefähr 30 Leguas besitzt. Das herrschende Gestein dieser Gegend ist der anscheinend versteinerungsleere Thonschiefer, der nur zuweilen von krystallinischem Schiefergestein unterbrochen wird. Parallel mit dem granitischen Gebirgszuge der Sierra Morena haben Felsitporphyre und Quarzite die durchgängig aufgerichteten Schieferschichten, die ein Hauptstreichen gleich der Granitdurchbrüche von WNW nach OSO bewahren, aus einander gedrängt, und es ist anzunehmen, dass die Porphyre im causalen Zusammenhange mit den Kieslagerstätten stehen, die ausschliesslich in der Nähe solcher Durchbrüche angetroffen werden. Die Form der Lagerstätten ist sehr ähnlich der des Rammelsberger Erzstockes bei Goslar; es sind grosse linsenförmige Einlagerungen im metamorphischen Thonschiefer, die bei einer Mächtigkeit von 20 bis 36 Lachter (50 bis 90 Varas) eine Längenausdehnung von 170 bis 260 Lachter (400 bis 600 Varas) erreichen. Die ganze Lagerstätte ist angefüllt mit reinem Kies ohne irgend welche für das Auge wahrnehmbare Gangmasse, der in einigen Gruben schon 1 bis 2 Lachter unter der Oberfläche der Erde unzersetzt und in sandigem Zustande angetroffen wird, so dass derselbe durch Tagebau gewonnen werden kann. In anderen Gruben, je nach der Topographie des Ortes, reicht die Verwitterungszone 10 bis 15, ja bis 50 Lachter in das Erdinnere und besteht aus Massen von Eisenoxydhydraten und sehr eisenschüssigen Thonmassen. Sämmtliche dort aufgeschlossenen Kiese, die in geringen Teufen mit der Keilhaue, in grösserer Teufe mittelst Pulvers gewonnen werden, halten nach der Analyse 5 bis 6 Quarzeinmengungen und führen einen Kupfergehalt von 21/2 bis 40 Proc., indessen ist die Menge des kupferreichen (über 10 bis 15 Proc. Kupfer enthaltenden) sogenannten schwarzen Kieses nur gering und derselbe tritt nur in kleinen vertikslen Zonen innerhalb der grossen Massen auf. Nur die Gewinnung der schwarzen Kiese war das Objekt des römischen und phönicischen Bergbaues.

Gegenwärtig beschäftigen sich über 25 Gesellschaften englischer, französischer und spanischer Kapitalisten mit der Förderung dieser Kiesmassen behufs Gewinnung des darin enthaltenen Kupfers, und schon haben die grösseren derselben bedeutende Kosten auf Anlage von Chausseen verwendet, um die sonst beschwerliche und kostspielige Verbindung mit den 5 bis 8 Leguas davon entfernt liegenden Hafenplätzen Huelva und St. Lucar de Guadiana herzustellen und den Schwefel dieser Erze durch Versendung derselben nach England und Wie enorm die Kiesmassen sind, die in Frankreich zu verwerthen. dieser Provinz zu Tage gefördert werden können, davon mögen die officiellen Angaben zweier spanischer Ingenieure Cossio und Anciola über die Gruben von Riotinto Zeugniss geben, welche in ihrer werthvollen Arbeit über dieselben unter Anderem sagen, dass die bis jetzt untersuchte und aufgeschlossene Kiesmasse, die nur einen kleinen Theil der bekannten Lagerstätten jenes Distriktes ausmacht, im Stande ist, den Welthandel bei seiner jetzigen Konsumtionshöhe von Kupfer auf 11 Jahrhunderte mit diesem Metall zu versorgen. Dabei ist angenommen, dass die dazu erforderliche Kiesmenge mit 50 Proc. Schwefel nur 4 Proc. Kupfer im Durchschnitt halte. - Welche enorme Zahl würde die daraus gewinnbare Schwefelmenge erreichen! - Eine beträchtliche Anzahl dieser Gesellschaften hat Proben ihrer Kiese und Produkte von deren Verhüttung auf die letzte Londoner Industrieausstellung gesandt. Die chemischen Fabriken Englands und Frankreichs kaufen gegenwärtig mehr als 11/2 Millionen Centner jener Kiese, und wohl an 2 Millionen Centner Schwefel werden bei der Röstung der kupferarmen Kiese an Ort und Stelle als Schwefeldampf und schweflige Säure unbenutzt in die Atmosphäre gejagt. Hunderte von

Schritten in der Umgebung der Röststätten der grösseren Cementationsanstalten sah der Verf. das abgestorbene Gestrupp bereift mit feinen Schwefelblumen, während die Gebirgswässer jener-Provinz schon Legionen Centner gelösten Eisenvitriols aufgenommen und zersetzt haben, so dass die Ufer und Gerölle jener fischleeren Bäche meilenweit dick mit gelbem Eisenocker überzogen sind. (Daher der Name Rio-Der Schwefel der dortigen kupferarmen Kiese hat für jene Es dürfte nun das Augenmerk der Gruben bis jetzt keinen Werth. chemischen Fabriken sein, den Schwefel dieser Kiese, die sich durch den fast gänzlichen Mangel an Arsen auszeichnen und aus diesem Grunde in England so beliebt sind, billiger als den Rohschwefel zu erlangen. (Ausser den Kiesen liefert die Provinz Huelva auch beträchtliche Mengen von Braunstein, wovon der Centner mit 60 bis 70 Proc. Manganhyperoxyd loco Hamburg zu 1 bis 11/4 Thir. zu erlangen sein dürfte.)

Die von Spanien nach England verschifften Kiese haben gewöhnlich 31/9 bis 41/9 Proc. Kupfer und 46 bis 50 Proc. Schwefel. nach dem Kupfergehalt und dem Standard steigt oder fällt die Bezahlung dieses Metalls, während die des Schwefels mehr konstant bleibt. So werden z. B. Kiese von 3 Proc. Kupfer und dem angeführten Schwefelgehalte in England bezahlt mit 4 Pfd. Sterl. 3 Schilling. Die Transportdifferenz für Hamburg und Bremen gegen England beträgt ein Plus von durchschnittlich 5 Schilling per engl. Tonne, so dass an der Nordseeküste Deutschlands 1 engl. Tonne dieser Kiese auf 4 Pfd. Sterl, 8 Schilling zu stehen käme. Daraus folgt der Preis per Centner preussisch zu 1 Thlr. 14 Sgr. für 46 bis 50 Proc. S und 8 Proc. Rechnet man hierzu noch die Land- und Wasserfracht bis Stassfurt-Leopoldshall und zieht in Erwägung, dass der Preis der Rohsalze an Ort und Stelle, so wie die Arbeitskräfte gegen England um so viel billiger, als die Kiese theurer sind, so dürften die Produktionskosten der von den chemischen Fabriken zu erzielenden Produkte den englischen gleich kommen. Da aber das Ausgebot spanischer Kiese die englisch-französische Nachfrage um Vieles übersteigt, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die fraglichen Kiese in Stassfurt-Leopoldshall zu demselben Preise bezogen werden könnten, als in Eng-Die Verschiffung von Kiesen unter 3 Proc. Kupfergehalt nach den Nordküsten Deutschlands würde die Selbstkosten freilich nicht tragen; mit dem Wachsen des Kupfergehaltes hingegen erweitert sich der Absatzkreis. Der Gehalt derselben an Kupfer dürfte bei der leichten Ueberführbarkeit in Vitriole oder in den metallischen Zustand durch Cementation oder auch in chemisch reines Schwefelkupfer bei der völligen Abwesenheit anderer Metalle für die chemischen Fabriken ein nicht unerwünschtes Material sein und in Berücksichtigung der Verdoppelung des Gehaltes an diesem Metall in den entschwefelten Rückständen für den Fall der Nichtverarbeitung Seitens der chemischen Fabrik selbst bei billigen Transportmitteln ein Handelsartikel werden können. Die in den Kiesen enthaltenen Spuren von Gold tragen zur Preisbestimmung nichts bei.

H. Sewell 1) (in Teruel in Spanien) beschreibt die Schwefelwerke in Aragon und Murcia in Spanien. Gegenwärtig wird zu Teruel ein ziemlich lebhaftes Geschäft in Schwefel gemacht und zwar in Schwefelblumen für die Weinberge, in Stangenschwefel für die Pulverfabrik zu Villafeliche und in sicilianischem (spanischem) Rohschwefel zur Erzeugung von schwefliger Säure für die Stearinkerzenfabriken zu Madrid, Barcelona und Burgos. Die Schwefelwerke in Teruel können den Bedarf noch nicht zum vierten Theile decken, werden aber erweitert. Die Gruben befinden sich etwa 12 Meilen (englische) südlich von Teruel am Flusse Eva, welcher die Provinzen Aragon und Murcia trennt. Der Schwefel kommt auf horizontalen Lagern vor mit Zwischenlagern von fossilienführendem Kalkstein, der in die Juraformation gehört. Auch die Schwefellager selber führen zahlreiche kleine Versteinerungen, die ursprünglich wohl Kalkstein gewesen, aber, eben so wie die Fische im Mansfelder Kupferschiefer . später umgewandelt worden sind. Man findet auch Abdrücke von Pflanzen u. s. w., so wie (seltener) schwache Schnüren von Lignit, worin Bleiglanz vorkommt.

In der Provinz Alicante besuchte der Verf. eine Grube, auf welcher wesentlich andere Verhältnisse stattfinden. Es giebt dort einen 7 Fuss mächtigen, saiger fallenden Gang von gediegenem Schwefel. in welchem zahlreiche, an beiden Enden ganz ausgebildete Quarzkrystalle von Erbsengrösse verstreut sind, eingebettet in einem bleigrauen Letten, welcher das Saalband bildet, und wasserhell wie Diamanten. Da in der Nühe dieser Grube gar kein Brennmaterial zu haben ist, so haben die Besitzer des Verfs. Patent auf die Zugutemachung der Schwefelerze (nach der sicilianischen Methode, wo die armen Erze als Brennmaterial für die reicheren Erze dienen) gekauft. einer Stadt von 30,000 Einwohnern, in der Provinz Murcia, wo es ca. 14 Schwefelwerke giebt, verwendet man zum Destilliren Holz, welches zu Schiff von den Balearischen Inseln eingeführt und dann 22 Miles weit per Ochsenkarre transportirt wird, so dass die Tonne Tannenholz 1 Pfd. Sterl. 18 Schill. zu stehen kommt. Die Lagerstätten von Lorca sind wie diejenigen von Teruel sedimentarer Natur, besitzen aber ein anderes Fallen und sind mit in Schwefel umgewandelten Fischver-

<sup>1)</sup> H. Sewell, The Mining Journal XXXIII Nr. 1447; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 334.

steinerungen, statt Muscheln, angefüllt. Auch zu Arcos in Andalusien giebt es eine Schwefelgrube, welche auf vulkanischen Ursprung hindeutet und eben solche Quarzkrystalle liefert, als die Grube bei Alicante. Der sicilianische Schmelzprocess gewährt ausser dem Vortheil, dass er um 30 Proc. billiger ist, als der Saigerprocess in eisernen Röhren bei Brennholz, noch den Vortheil viel geringerer Anlagekosten, da zu den Oefen blos Steine und Mörtel erforderlich sind. Ein solcher Ofen kostet 16 Pfd. Sterl. und producirt monatlich 10 Tonnen Schwefel. Bei den Retortenöfen beträgt die Produktion 15 Tons monatlich und der Herstellungsaufwand 600 Pfd. An Stelle der durch Sublimation gewonnenen theuern Schwefelblumen lässt der Verf. den Schwefel für die Weinbauern mahlen und sieben, was um 25 Proc. billiger ist.

Chandelon¹) macht in seinem (belgischen) Berichte über die chemischen Produkte in London im Jahre 1862 Mittheilung über die Raffination des Schwefels und beschreibt die Apparate von Lamy und von Dujardin. In dem letzteren Apparate beträgt die Charge an Schwefel 600 Kilogr. Rohschwefel, zu deren Verflüchtigung etwa 4 Stunden erforderlich sind. In 24 Stunden nimmt man gewöhnlich 6 Destillationen vor, wobei ungefähr 500 Kilogr. Sinterkohle verbrannt werden. Nach 5 bis 6 Tagen wird der Schwefel in Stangenform gebracht. Handelt es sich um die Gewinnung von Schwefelblumen, so destillirt man nur 400 Kilogr. Rohschwefel pro Tag. In der Fabrik von de Wyndt & Co. in Antwerpen gab der Apparat von Dujardin folgende Resultate:

Verarbeiteter	Rohschwefel		1,464,065	Kilogr.
Product	Schwefelblumen Stangenschwefel	463,206 ) 968,122 }	1,431,328	"
		Differenz	82.737	Kilogr.

oder 2,23 Proc. Da der Rohschwefel 1,5 Proc. Unreinigkeiten enthielt, so reducirt sich der Verlust auf 0,73 Proc. Chandelon glaubt, dass für die Herstellung des Stangenschwefels die Verdichtungskammern entbehrlich seien und durch einfache Gusseisencylinder ersetzt werden könnten, wie es der Fall sei in der Fabrik zu Risle mit dem durch Destillation von Kiesen gewonnenen Schwefel.

Nach Dietzenbacher<sup>2</sup>) bildet der Zusatz von <sup>1</sup>/400 Jod zu

<sup>1)</sup> Chandelon's beigischer Ausstellungs-Bericht, Brüssel 1863, im Auszuge im Moniteur scientif. 1864 p. 15 (mitgetheilt von E. Kopp).

<sup>2)</sup> Dietzenbacher, Compt. rend. LVI p. 39 u. 893; Dingl. Journ. CLXVII p. 298 u. 319; Bullet. de la société chimique 1863 p. 77; Répert. de chim. appl. 1863 p. 63.

Schwefel, der bis auf 1800 erhitzt wurde, eine metallische glänzende Masse, die sich sehr für Aboüsse eignet.

In der Fabrikation der Schwefelsäure haben in dem verwichenen Jahrzehnd zahlreiche und zum Theil durchgreifende Verbesserungen Platz gegriffen, die sich nach dem Berichte A. W. Hofmann's 1) über die chemischen Produkte in London 1862 hauptsächlich auf folgende Operationen und Apparate beziehen 2):

1) Auf die Beseitigung der Bleikammern. Zahlreiche in dieser Richtung augestellte Versuche hatten nicht nur zum Zwecke, die Ausgaben, welche die kostspieligen Bleikammern verursachen, zu verringern, sondern auch der Verunreinigung der Schwefelsäure mit Blei vorzubeugen. Steinplatten und Steinzeng, vulkanisirter Kautschuk<sup>3</sup>), Schieferplatten und Zeiodelit<sup>4</sup>) haben unbefriedigende Resultate ergeben. Dasselbe gilt von einem Vorschlage P. Ward's<sup>3</sup>), nach welchem man die Reaktion in den Bleikammern durch Vermehrung der Oberfläche dadurch befördern soll, dass man in den Kammern eine Reihe von Glasplatten als Zwischenwände anbringt. Seit dem Jahre 1832 hat man übrigens in Folge der Vorschläge von Phillips (1832) und später der von Kuhlmann (1858), die Idee, schweflige Säure ohne Bleikammern in Schwefelsäure dadurch überzuführen, dass man erstere bei Gegenwart von fein zertheiltem Platin mit er-

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, Classe II, Section A: London 1863 p. 8—17; daraus in einer vorzüglichen und vermehrten Bearbeitung von E. Kopp im Moniteur scientifique 1863 p. 361—378; p. 401 bis 412. (Prof. E. Kopp war so gütig, mir die Aushängebogen des Hofmann'schen Berichtes sofort nach ihrem Erscheinen zu übersenden, um einen Auszug davon dem Jahresberichte 1863 noch einverleiben zu können. Für das lebhafte Interesse, welches Herr Kopp dadurch und bei vielen anderen Gelegenheiten für den Jahresbericht an den Tag gelegt hat, statte ich ihm meinen wärmsten Dank ab!

<sup>2)</sup> Der Hofmann'sche Bericht über die Chemikalien ist von mir vervollständigt worden durch den österreichischen Bericht (Classe II. Section A), erstattet von Prof. Schrötter (Wien 1863 p. 63—95), den belgischen Bericht erstattet von Prof. Chandelon in Lüttich (ein Auszug dieses Berichts findet sich im Moniteur scientif. 1864 p. 14) und den französischen Bericht (herausgegeben von Michel Chevalier. Paris 1862, 6 Volumes), erstattet von Balard, Pelouze, Péligot, Boussingault, Regnault u. Payen). Der zollvereinsländische Bericht über Cl. II, Section A (Berlin 1863; Bd. I p. 555—592) ist leider über alle Begriffe dürftig und mangelhaft und kann nicht im entferntesten mit Varrentrapp's gediegenem Berichte über die Chemikalien der Ausstellung des Jahres 1851 (Berlin 1852, Bd. I p. 260—292) verglichen werden.

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1859 p. 137.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1860 p. 172.

<sup>5)</sup> Rep. of patent-invent. 1862, March p. 317.

hitztem atmosphärischem Sauerstoff zusammenbringt, nie aus den Augen verloren.

Unter den späteren Vorschlägen verdienen die von Persoz1), Kublmann<sup>2</sup>), Petrie<sup>3</sup>) und Gossage<sup>4</sup>) Erwähnung. fahren von Persoz ist, weil bis jetzt noch keine Substanz gefunden wurde, welche der Einwirkung der stärksten Säuren widersteht, ungeachtet seiner Vorzüge in die Praxis nicht eingeführt worden. Kuhlmann sollte man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas (mittelst der Sodarückstände erhalten) mit atmosphärischer Luft durch Salpetersäure treiben, welche direkt allen Schwefel in Schwefelsäure Die Praxis hat weder Kuhlmann's noch Petrie's Verfahren adoptirt. Dasselbe gilt auch von dem Verfahren von Gossage und dem von Schmersahl und Bouck 5), -nach welchem man, ähnlich wie bei Schneider's Methode, schweflige Säure, Luft und Wasserdämpfe bei höherer Temperatur mit Bimsstein, Asbest 11. dgl. zusammenbrachte. Das von Wöhler und Mahla (Jahresbericht 1859 p. 144) in Vorschlag gebrachte Verfahren, die schweftige Säure durch Leiten über Kupferoxyd oder Eisenoxyd in Schwefelsäure überzuführen, ist zu Oker versucht worden. Obgleich Schwefelsäure sich bildete, stand doch der erforderliche Zeitaufwand zu der Menge der producirten Schwefelsäure in einem ungünstigen Verhältniss.

2) Die Beseitigung der Salpetersäure in der Schweselsäuresabrikation ist längst schon angestrebt worden. Die enorme Salzsäureproduktion bei der Sodaerzeugung und die Schwierigkeit, die Salzsäure mit Vortheil zu verwenden, haben den Gedanken erweckt, sie in Form von Chlor in der Schweselsäuresabrikation zu verwenden. Hähner's Versahren beruht auf dieser Reaktion. Es ist mir nicht bekannt, ob diese Methode je im Grossen zur Anwendung gekommen ist.

Als einziges Ergebniss aller in dieser Richtung angestellten Versuche hat sich herausgestellt, dass die Schwefelsäure ohne Salpetersäure oder Untersalpetersäure im Grossen nicht mit Nutzen dargestellt werden kann. Die Art und Weise der Benutzung der oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure ist aber eine sehr verschiedene. Beachtenswerth ist ohne Zweifel das von Tennant - Dunlop<sup>7</sup>)

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 54.

<sup>2)</sup> Monit. scientif. 1868 p. 372.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1855 p. 52.4) Jahresbericht 1858 p. 95.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1856 p. 58.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1855 p. 49.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1857 p. 105 u. Oesterreich. Bericht 1868 p. 67.

herrührende Verfahren, salpetrige Säure und Chlor gleichzeitig darzustellen.

Bei allen Methoden, die im Vorstehenden erwähnt sind, wurde angenommen, dass die zur Schwefelsäurefabrikation erforderliche schweftige Säure ein Produkt der Verbrennung des Schwefels durch den atmosphärischen Sauerstoff sei. Die schweftige Säure oder selbst die Schwefelsäure kann jedoch noch auf andere Weise erhalten werden. Obenan steht die Erzeugung der schweftigen Säure durch Rösten von Kiesen, welche die wichtigste Verbesserung in der Schwefelsäurefabrikation ausmacht. Die übrigen in den letzten Jahren vorgeschlagenen Verfahren sind:

- a) Glühen von Gyps oder Schwerspath mit Sand, Quarz oder Thon (Fremy)<sup>1</sup>),
- b) Zersetzen von Kalksulfat durch Salzsäure (Cari Mantrand)<sup>2</sup>),
- c) die Methode von Köhsel<sup>3</sup>),
- d) die von v. Seckendorff und Shanks4),
- e) die von Margueritte 5) und
- f) das Verfahren von Keller<sup>6</sup>), nach welchem schwefelsaures
   Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird (PbO, SO<sub>3</sub> + HS = PbS + SO<sub>3</sub>, HO).
- 3) Die Anwendung von Eisenkies anstatt des sicilianischen Schwefels zur Erzeugung der schwefligen Säure nimmt immer mehr überhand. Der Rückstand des Erhitzens des Kieses behufs der Schwefelerzeugung wird bekanntlich zur Fabrikation des Eisenvitriols und seit Jahrhunderten zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure verwendet. Die schweflige Säure, die sich beim Rösten der Pyrite bildet, wurde zuerst zur Speisung der Bleikammern zu Fahlun in Schweden verwendet. In Frankreich scheint die Idee, den Schwefelkies als Schwefelquelle zu benutzen, von Clément-Desormes herzurühren, welcher in dieser Richtung zahlreiche Versuche anstellte, ohne jedoch zu reussiren. Perret und Sohn in Chessy waren die ersten, welche das neue Verfahren im Grossen ausbeuteten. In einem Brevet vom 20. November 1835 beschrieben sie ihre Methode. Wehrle und Braun wandten im Jahre 1887 in Oesterreich und Böhmen die Kiese

<sup>1)</sup> Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861, Tome I p. 37.

Barreswil et Girard, Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861, Tome I p. 37.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 57.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1855 p. 54.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1855 p. 57.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1859 p. 138.

zur Schwefelsäurefabrikation an und im Jahre 1888 begann man auch in England die Pyrite auf gleiche Weise zu benutzen. Einer der interessantesten und zugleich für die Industrie Grossbritanniens wichtigsten ist unstreitig der auf Schwefelkies geführte grossartige Bergbau in der Grafschaft Wicklow in Irland. Obgleich der absolute Werth des Schwefelkieses ein sehr geringer ist, so hat sich doch der irische Bergbau auf dieses Mineral durch die Eigenthümlichkeit der Umstände zu einer der gewinnreichsten bergbaulichen Unternehmungen Grossbritanniens emporgeschwungen. Die Ursache zu der grossartigen Ausbeutung eines früher verachteten Minerals, wie der Schwefelkies. entstand im Jahre 1838 dadurch, dass die neapolitanische Regierung die Ausfuhr des sicilianischen Schwefels, welcher bis dahin fast allein das Material zur Erzeugung von Schwefelsäure, dem wichtigsten Erforderniss zur Sodafabrikation in England und fast dem ganzen übrigen Europa, lieferte, mit einer enorm hohen Ausgangssteuer belegte, was sie um so eher ohne Gefahr thun zu können glaubte, als Neapel bisher den Handel mit Schwefel als sein Monopol betrachten konnte 1). Es ist bekannt, wie diese Handelsmassregel Neapels zu den ernstlichsten Zerwürfnissen mit England, dem sogenannten Schwefelkriege führte, indem dieses sich der Erhöhung des Ausgangszolles widersetzte, durch welche der gesammten englischen Sodafabrikation und den vielen anderen mit dieser zusammenhängenden Industriezweigen, ein empfindlicher Schlag versetzt wurde, und im Falle der Nichtherabsetzung des Zolles sogar mit einem Bombardenient Neapels drohte. Durch Frankreichs Vermittelung wurden zwar diese Händel wieder gütlich beigelegt, jedoch waren sie hinreichend, um den englischen Sodafabrikanten zu zeigen, wie sehr sie von dem guten Willen der neapolitanischen Regierung abhängig seien, und um sich auch hier auf eigene Fusse stellen zu können, gab man sich Mühe, ein Material ausfindig zu machen, welches den sicilianischen Schwefel bei der Fabrikation von Schwefelsäure ersetzen konnte. Es war dieses auch bald in den ungeheuren Schwefelkiesreichthümern der Grafschaft Wicklow in Irland gefunden, und es wurde nun in beständig so sehr wachsender Menge verarbeitet, dass, während im Jahre 1839 noch nicht 1 Pfund Schwefelsäure aus Schwefelkies dargestellt wurde, heute über 4 Millionen Centner aus diesem Mineral in englischen Fabriken erzeugt werden 2).

<sup>1)</sup> Das Monopol der Schwefelausfuhr war von dem neapolitanischen Gouvernement dem Haus Taix u. Co. in Marseille ertheilt worden, in dessen Folge der Preis des Schwefels (per Tonne) von 5 Pfd. Sterl. auf 18 (von 60 auf 175 Gulden rh.) stieg.

Nach Chandelon wurden im Jahre 1860 135,670 Tonnen Schwefelkies in der Schwefelsäurefabrikation Englands verbraucht; die Hälfte dieser

Den Eisenkiesen sind fast durchweg kleine Mengen fremder Körper beigesellt, welche die Reinheit der Schweselsäure beeinträchtigen. Es ist aus der Geschichte der Chemie bekannt, dass die Entdeckung des Selens mit der Anwendung des Schwefelkieses in der Schwefelsäurefabrikation innig zusammenhängt; es wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Bodensatze (Schlamme) der Bleikammern der Fabrik zu Gripsholm in Schweden entdeckt, wo man Pyrite aus Fahlun zur Erzeugung der schweftigen Säure röstete. Bekanntlich wurde in unseren Tagen in den Kiesen neben Selen von Crook es und Lam v 1) ein neues Element, das dem Blei in vieler Hinsicht ähnliche Thal-Selen und Thallium sind jedoch im Ganzen unschädliche Verunreinigungen; von grösserer Bedeutung für den vorliegenden Zweck sind die Arsenverbindungen, welche in grösserer oder geringerer Menge in den Kiesen sich finden. Das Arsen derselben entweicht beim Rösten als arsenige Säure, welche mit der schwestigen Säure in die Bleikammern gelangt und dort die Schwefelsäure verunreinigt. Verwendet man solche Säure zur Sodafabrikation, so wird das Arsen durch die späteren Phasen der Fabrikation eliminirt; wohl aber giebt es zahlreiche Anwendungen der Schwefelsäure, bei welchen die Gegenwart des Arsens nicht zulässig ist. Dies ist z. B. der Fall beim Verzinnen des Eisens, wo das Metall, ehe es in das Zinnbad getaucht wird, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt werden muss, um dem Eisen eine metallische Oberfläche zu geben; ist die angewendete Schwefelsäure arsenhaltig, so setzt sie auf dem Eisen hier und da Arsen ab und an diesen Stellen haftet das Zinn nicht. Dass die Schwefelsäure, die bei pharmaceutischen Präparaten (Weinsäure, Citronensäure) oder bei der Fabrikation von Essig verwendet werden soll, kein Arsen enthalten darf, liegt auf der Hand. Denn das Arsen verläuft sich zuweilen in Körper, wo man dessen Gegenwart am wenigsten vermuthen sollte. So fand man vor einigen Jahren Spuren von Arsen in Brot, das ursprünglich von arsenhaltigem Schwefelkies herrührte. Das betreffende Brot war nicht mit Hefe, sondern mit Hülfe von Kohlensäure erzeugt (sogenanntes aërated bread?)); die Kohlensäure war mittelst Soda und Salzsäure dargestellt worden. In der Salzsäure fand sich Arsen, was bewies, dass diese Säure aus Kochsalz und einer Schwefelsäure erhalten worden war, welche letztere mittelst arsenhaltiger Pyrite fabricirt worden.

Pyrite stammte aus Irland, die andere Hälfte aus Spanien, Portugal und Belgien (letzteres Land mit 20,148 Tonnen, wovon 10,264 Tonnen aus der Provinz Lüttich).

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 3; 1863 p. 3.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 361.

4) Die Reinigung der Schwefelsäure. Durch Kochen der Schwefelsäure mit etwas Kochsalz entweicht das Arsen als Chlorarsen. In Chessy wendet man zum Reinigen der Schwefelsäure Schwefelsaure fabriken bedient man sich zu gleichem Zwecke des Schwefelwasserstoffgases, welches alles Arsen als Schwefelsrsen fällt. Letzteres Verfahren hat auch noch den Vortheil, die Schwefelsäure von den höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, deren Gegenwart so häufig ist und bei der Auflösung des Indigs zu Zwecken der Färberei schädlich wirkt. (Dieses Verfahren liess sich Hunt für England patentiren.)

Kuhlmann in Lille wendet in seiner Fabrik eine sehr einfache Methode an, welche darin besteht, die durch Rösten der Kiese erhaltene schweßige Säure zuerst in eine besondere kleine Bleikammer zu leiten, zu welcher aus dem Röstofen ein weites Bleirohr führt. Dadurch werden die Dämpfe und Gase beträchtlich abgekühlt, ehe sie in die grossen Bleikammern gelangen, wodurch der späteren Condensation der Schweselsäure Vorschub geleistet wird. In der kleinen Vorkammer aber setzt sich zugleich mit der direkt entstandenen Schweselsäure fast alle arsenige Säure ab. Neben dieser Säure scheiden sich in den Vorkammern und dem Bleirohr Eisenoxyd, Selen und Thallium ab. In Folge dieser Abscheidung konnte Lamy das Thallium in grösserer Menge herstellen und es genauer untersuchen. Die Schweselsäure aus der Vorkammer wird für sich weiter behandelt und ausschliesslich zur Sulfatsabrikation benutzt.

Alle Methoden jedoch, mit Hülfe von Eisenkies eine arsenfreie Schwefelsäure darzustellen, boten noch gewisse Schwierigkeiten dar, so dass man noch überall sicilianischen Schwefel sawendet, wo man völlig reine Schwefelsäure erhalten will.

Trotz der massenhaften Verwendung der Pyrite in der Schwefelsäurefabrikation ist der Schwefelexport in Sicilien noch in fortwährender Zunahme begriffen. Dies erklärt sich durch den gesteigerten Verbrauch von Schiesspulver und durch die Anwendung des Schwefels bei der Traubenkrankheit.

5) Die Art der Verbrennung des Schwesels. Der Theorie nach sollte man in den Schweselosen auf jedes Aequivalent Schwesel nicht mehr als drei Aequivalente Sauerstoff eintreten lassen; nämlich zwei zur Ueberführung in schweslige Säure und das dritte Aequivalent zur Umwandelung der letzteren in Schweselsäure. Um dieser Grenze so viel als möglich sich zu nähern, hat man zahlreiche Einrichtungen vorgeschlagen, unter welchen das System von Haris-

son Blair eine hervorragende Stelle einnimmt 1). In einigen Fabriken wendet nan zur Regelung der Luftzufuhr ein Anemometer, besonders das von Combes an, welches durch ein Rohr mit dem Schwefelofen in Verbindung steht, so dass alle in den Ofen strömende Luft das Anemometer passiren muss. In Belgien wendet man zuweilen das von Stas vorgeschlagene Verfahren an, nach welchem man einestheils nur die zum Verbrennen des Schwesels erforderliche Lust zutreten lüsst. anderntheils durch ein mit Klappen versehenes Rohr die genau gemessene Luftmenge, die zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure gehört. Welches Verfahren auch angewendet werden mag, die aus den Kammern tretende Luft darf nicht mehr als 2-3 Proc. Sauerstoff enthalten. Durch sorgfältige Ueberwachung der Schwefelöfen ist es dem Fabrikanten gelungen, aus 100 Kilogr. käuflichem Schwefel 306 Kilogr. Schwefelsaure von 1,843 spec. Gewicht zu erhalten, während nach der gewöhnlichen Methode selten mehr als 280 bis 290 Kilogr. gewonnen werden.

- 6) Bei der Verwendung von Kiesen zur Erzeugung der schwestigen Säure treten zwei Uebelstände auf: der eine besteht in der Zunahme des Volumens der Gase, welche in die Kammern treten; diese Zunahme ist eine Folge der Oxydation des Eisens, welche Stickstoff im Ueberschuss den Gasen zugesellt. Der andere Uebelstand liegt in der schwierigeren Verbrennung des Schwestels, wenn derselbe verbunden ist. Der erstgenannte Uebelstand hat eine Vergrösserung der Kammern ersorderlich gemacht, dem zweiten hat man durch zweckmässigere Construction der Röstösen, die man den gewöhnlichen Kalkösen ähnlich macht, zu begegnen gesucht<sup>2</sup>). Dass man auden Röstrückständen das Kupser zu gewinnen sich bemüht, ist bekannt<sup>3</sup>).
- 7) Die Anwendung des bei der Reinigung des Leuchtgases abfallenden Schwefels zur Schwefelsäurefabrikation ist ein neues und sicher interessantes Factum. Bei der Reinigung des Gases wendet man zum Entschwefeln ein Gemenge von Eisenoxyd und anderen Körpern 4) an, in welchem sich der Schwefel bis zur Menge von 40 Proc. ansammelt. Hills röstet nun das schwefelhaltige Gemenge in einem besonderen, in England patentirten Ofen, um schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation und andererseits Eisenoxyd zu

<sup>1)</sup> Vergleiche Moniteur scientif. 1863 p. 403 u. Chandelon's Bericht im Monit. scientif. 1864 p. 17; Bulletin de la société d'encouragement 1863, Août. p. 485.

<sup>2)</sup> Hinsichtlich der belgischen Röstöfen vergl. Chandelon's Bericht; im Auszuge im Moniteur scientif. 1864 p. 17.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 110.4) Jahresbericht 1860 p. 600.

erzeugen, welches von Neuem zur Entschwefelung des Kohlengases verwendet wird. In der grossen Schwefelsäurefabrik des Herrn Lawes zu Barking Creek an der Themse wurden von dem schwefelhaltigen Gemenge aus den Gasfabriken Londons

im Jahre 1859 14,740 Centner
, 1860 40,700 ,
1861 43,600 ,

verkauft. 1 Tonne (= 20 Centner) dieses Gemenges giebt  $1^{1}/_{4}$  Tonne englischer Schwefelsäure. (Die Steinkohlenmenge, welche jährlich in London zur Leuchtgasgewinnung verwendet wird, enthält 200,000 Centner Schwefel, entsprechend 612,500 Centner englischer Schwefelsäure!)

Die Absorption der salpetrigen Dämpfe in einem Koksthurm durch Schweselsäure, vor länger als 20 Jahren von Gay-Lussac vorgeschlagen und eingeführt, ist in neuerer Zeit in Folge des niedrigen Preises des Natronsalpeters wieder aufgegeben worden.

8) Die Concentration der Schweselsäure geht entweder in Glas-oder in Platingesässen vor sich. Beide Methoden sind aber kostspielig, erstere wegen des Bruches, letztere wegen der Zerstörbarkeit des Platins durch siedende Schweselsäure, besonders bei Gegenwart von salpetriger Säure!). Alle bis jetzt vorgeschlagenen Mittel, die Concentration auf andere Weise zu bewirken, so nach v. Seckendors! in gusseisernen Retorten, welche zum Theil mit Sand oder Gyps angefüllt sind, oder nach Keller?) durch Benutzung des Vacuums, oder nach dem Versahren von Clough!, oder endlich nach Gossage!), indem man einen erhitzten Luststrom durch einen mit Kieselsteinen angefüllten Bleithurm, in welchem die zu concentrirende Schweselsäure von oben nach unten läuft, von unten nach oben treibt — haben zu keinen besriedigenden Ergebnissen geführt. In England verlässt man nach und nach die Platingeräthe und kehrt wieder zum Glase zurück, welches, weil man die Retorten (aus bleihaltigem

<sup>1)</sup> Nach Scheurer-Kestner zu Thann wurde von einem Platinapparate, in welchem täglich 4000 Kilogr. Schwefelsäure concentritt wurden, von je 1000 Kilogr. Schwefelsäure 2 Grm. Platin aufgelöst, eine Menge, die sich unter Umständen bis auf 4—5 Grm. steigern kann. Diesem Uebeltande lässt sich durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak, welches die salpetrige Säure zerstört, vorbeugen.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 56.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 139; 1860 p. 174.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1860 p. 172.

<sup>5)</sup> Moniteur scientif. 1863 p. 411.

Glase) sorgfältiger fabricirt als früher, vortheilhafte Resultate giebt <sup>1</sup>). Man erhitzt sie entweder über freiem Feuer oder in Kapellen. In dem Destillirraume wird fortwährend eine hohe Temperatur unterhalten, um die oberen Theile der Retorten vor kaltem Luftzuge zu bewahren. Man benutzt ferner die Retorten continuirlich, indem man die concentrirte Säure mittelst eines Hebers abzieht und durch die zu concentrirende, aber bereits vorgewärmte Säure ersetzt <sup>2</sup>).

Zu den älteren Vorschlügen von J. Shanks 3), v. Seckendorff4), O. Köhsel5), Schwefelsäure aus Gyps zu gewinnen. gesellen sich neue von O. Siemens 6) (in London). Wenn auch die Resultate nicht mit quantitativer Genauigkeit festgestellt und die mannigfachen Reaktionen keinem gründlichen Studium unterworfen worden sind, so hat der Verf. doch den eingeschlagenen Weg so weit durchgeführt, dass für diejenigen, deren Interesse es erheischen sollte. den oben erwähnten Process einer weiteren Bearbeitung zu unterziehen und für den Betrieb im Grossen einzurichten, die eigentlichen Schwierigkeiten ziemlich beseitigt sind. Leitet man durch ein geschmolzenes Gemisch von ungeführ 2 Theilen schwefelsaurem Kalk und 1 Theil Chlornatrium einen kräftigen Strom Wasserdampf, so erhält man neben Salzsäure eine intensive Entwickelung von schwefliger Säure. Diese Entwickelung geht bis zu einem bestimmten Zeitpunkte fort, wo sie dann plötzlich ganz aufhört. Den Rückstand fand der Verf. bestehend aus einem Gemenge von basischem Schwefelcalcium (2 CaS + CaO). Aetznatron und unzersetztem Chlornatrium, nebst geringen Mengen von Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Natron. Verdampstes Chlornatrium hat der Verf, in der Vorlage niemals Neben der schwestigen Säure wurden durch die Einwirkung bemerkt. des Wasserdampfes nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff erzeugt, welcher, wie bekannt, in Verbindung mit schwesliger Säure letztere sowohl als sich selbst in Schwefel und Wasser zerlegt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes und um die Bildung des basischen

<sup>1)</sup> Vergl. die auf die Benutzung von Glasgefässen zur Concentration der Schwofelsäure sich beziehenden Bemerkungen von H. Deville u. H. Debray im Jahresbericht 1862 p. 91.

<sup>2)</sup> Eine Uebersetzung des Hofmann'schen Berichtes über die Schwefelsäure hat auch P. Bolley (nach der E. Kopp'schen Bearbeitung) bewerkstelligt. Vergl. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 272, daraus abgedruckt in Dingl. Journ. CLXX p. 272—284 u. Polyt. Centralbl. 1864 p. 112—123.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1855 p. 54.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1855 p. 55.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1856 p. 57.

<sup>6)</sup> O. Siemens, Dingl. Journ. CLXIX p. 207; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1309.

Schwefelcalciums zu verhindern, war es nothwendig, dem Wasserdampf einen Strom von Kohlensäure zuzuführen, wobei der Vortheil, der hierbei durch die Erzeugung von kohlensaurem Natron erlangt wird, nicht ausser Betracht gelassen werden darf. Schwierigkeiten, deren Natur der Verf. weiter unten näher beschreiben wird, verhinderten ihn, die Versuche zu Ende zu führen. Er ist also nicht im Stande, die Bestandtheile des Rückstandes am Schluss des Processes anzugeben. So viel ist jedoch bestimmt, dass in dem Zeitpunkte, in welchem er die Einwirkung des Wasserdampfes und der Kohlensäure unterbrechen musste, sich kein Calciumoxysulfuret im Rückstande befand. Der in Wasser unlösliche Rückstand bestand aus einer Mischung von kohlensaurem und unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Kalk, während die wässerige Lösung nur unzersetztes Chlornatrium und kohlensaures Natron nebst sehr geringen Mengen von Schwefelnatrium enthielt.

Der Verf. geht jetzt zur Beschreibung des Versuchs über: Eine gewöhnliche eiserne Quecksilberflasche wurde seitlich mit einer Oeffnang versehen, in welche ein eisernes Ableitungsrohr eingeschraubt Nachdem die Flasche mit der Mischung von Gyps gefüllt worden, wurde sie in einen gewöhnlichen Holzkohlenofen gesetzt und das Ableitungsrohr mit einem Schweselsäureballon verbunden. Sobald die Mischung in der Quecksilberflasche geschmolzen war, wurde in dieselbe ein vorher bis zur Rothglut erhitztes knieformig gebogenes eisernes Rohr gesenkt und dieses mit dem Dampfzuführungsrohr verbunden. Der Dampf wurde in einem gewöhnlichen Kessel und die Kohlensäure in einem der hierzu dienenden Apparate entwickelt, doch so, dass beide Apparate sich unter demselben Druck (11/2 Atm.) be-Zur besseren Mischung der Gase leitete der Verf. sie in eine geräumige Bombenkugel und von hier aus durch das geschmolzene Gemisch von Gyps und Kochsalz. Es entwickelte sich sofort ein starker Strom von schwefliger Säure und Salzsäure, von welchen erstere im Schwefelsäureballon auf die gewöhnliche Weise in Schwefelsäure übergeführt wurde und letztere sich mit dem übergehenden unzersetzten Wasserdampf condensirte. Nachdem der Process ungefähr eine halbe Stunde gedauert hatte, trat bei jedem Versuche die oben erwähnte Schwierigkeit ein. Durch das starke Aufwallen wurde die Masse im Innern der Quecksilberflasche so stark umher geschleudert, dass sich das zur Fortführung der entwickelten Gase dienende Ableitungsrohr verstopfte. Durch den Druck im Innern der Flasche wurde die flüssige Masse nach den kälteren Theilen des Rohrs geschoben, erstarrte dort und verhinderte auf diese Weise den Austritt der Gase. Die Masse, welche das Rohr verstopfte, war so fest und bot einen solchen Widerstand dar, dass, wenn das Zuleitungsrohr nicht sogleich verschlossen wurde, die an und für sich schon sehr ungleichen Wandungen der Wagner, Jahresber. IX.

Quecksilberstaschen an den dünnen Stellen zerrissen und in Folge dessen unangenehme Explosionen verursachten. Durch seine Uebersiedelung von St. Helens nach London verlor der Vers. die Gelegenheit, diese Versuche fortzusetzen; er übergiebt sie daher der Oessentlichkeit in diesem Zustande, in der Hossnung, dass vielleicht Jemand dieselben wieder ausnehmen und zu einem erspriesslichen Ende führen werde.

Crookes 1) und R. Böttger 2) machen darauf aufmerksam, dass die aus Schwefelkiesen dargestellte Schwefelsäure häufig thalliumhaltig ist. Der Niederschlag, der beim Mischen der meisten Sorten englischer Schwefelsäure mit Salzsäure sich bilde und den man in der Regel für Chlorblei hält, bestehe in manchen Fällen aus Chlorthallium.

R. Wildenstein<sup>3</sup>) beschreibt eine verbesserte Methode der direkten Titrirung der Schwefelsäure vermittelst Chlorbarium<sup>4</sup>). Wir verweisen auf die Abhandlung. Fr. Stolba<sup>5</sup>) beschäftigte sich mit Versuchenüber die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit den Alkalien.

F. C. Calvert und R. Johnson<sup>6</sup>) stellten Versuche an über die Wirkung der Schwefelsäure auf das Blei, wobei sich das merkwürdige Resultat herausstellte, dass das Blei, unter welchen Umständen man es immerhin mit Schwefelsäure in Berührung lassen mag, stets um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist.

A. W. Hofmann?) giebt in seinem Ausstellungsberichte Notizen über das unterschwefligsaure Natron, über dessen Darstellung nach der Methode von E. Kopp?) und nach der von Townsend und Walker?), und über dessen Anwendung als Antichlor 10), zur Darstellung des Antimonzinnobers 11), als Mordant 12) und

<sup>1)</sup> Crookes, Chemical News, 1863 p. 194.

<sup>2)</sup> R. Böttger, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXVI p. 178; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 198.

<sup>3)</sup> R. Wildenstein, Fressenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 1862 p. 432.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1862 p. 211.

<sup>5)</sup> Fr. Stolba, Dingl. Journ. CLXVIII p. 43; Chem. Centralbl. 1863 p. 782.

<sup>6)</sup> F. C. Calvert u. R. Johnson, Compt. rend. LVI p. 140; Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 303; Dingl. Journ. CLXVII p. 358; Chem. Centralbl. 1863 p. 559.

<sup>7)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 38. (Moniteur scientif. 1863 p. 770, von E. Kopp übersetzt; im Auszuge im Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 679.)

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1858 p. 92.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1861 p. 172.

<sup>10)</sup> Jahresbericht 1859 p. 570; 1861 p. 619.

<sup>11)</sup> Jahresbericht 1855 p. 133; 1856 p. 153; 1858 p. 235; 1859 p. 251.

<sup>12)</sup> Jahresbericht 1856 p. 340.

zu metallurgischen Zwecken 1). Von Wichtigkeit ist eine neue Methode der Darstellung der unterschweftigsauren Salze. Lässt man die Penthationsäure  $S_5O_5$ , die in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Bereitung des Schwefels aus schweftiger Säure und Schwefelwasserstoff auftritt, längere Zeit mit Natron oder Kalk kochen, so geht sie in unterschweftige Säure über (2  $S_5O_5 = 5 S_2O_2$ ).

## Sodafabrikation.

A. W. Hofmann 2) giebt in den Reports by the Juries einen ausführlichen Bericht über den Stand der Sodafabrikation, wie derselbe auf der internationalen Ausstellung des Jahres 1862 zu Tage Wir theilen das Wesentliche des Berichtes, den uns der getreten ist. geehrte Herr Verfasser zu übersenden so gütig war, im Folgenden mit : Der Verf. theilt die Geschichte der Entdeckung des Leblanc'schen Sodabereitungsverfahrens mit und lässt Leblanc alle Gerechtigkeit widerfahren, welche ihm die Geschichte der Technologie schuldet. Hierbei ist aber nicht zu vergessen, dass Leblanc auf den Schultern seiner Vorgänger stand, und dass ohne die classischen Arbeiten du Hamel's (1736) "sur la base du sel marin", in welchen bereits die Umwandelung des Kochsalzes in Glaubersalz, die Reduction des letzteren zu Schwefelnstrium und die Ueberführung des Schwefelnatriums in Soda gelehrt wurde, ohne die praktischen Versuche von P. Malherbe (1777) und von de la Métherie (1789) 3), der Arbeiten der Ausländer Kirwan, Hagen, Scheele nicht zu gedenken, deren Resultate den Franzosen wohl nicht bekannt sein konnten, das Verfahren Leblanc's vielleicht nicht zu Stande gekommen wäre. Vor dem Ausbruche der französischen Revolution bestanden in Frankreich mehrere Fabriken, die sich mit der Herstellung von künstlicher Soda befassten, diese Fabriken waren 1) die von Alban in Javelle bei Paris, in welcher nach dem Verfahren des P. Malherbe gearbeitet und aus Glaubersalz. Kohle und Eisen Soda dargestellt wurde. 2) die von Leblanc und Dizé in Franciade, in welcher Glaubersalz durch Kohle und Kreide in Soda übergefuhrt wurde und 3) die Fabrik von

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1860 p. 87.

<sup>2)</sup> Reports by the Juries, Cl. II. Section A. Reporter — A. W. Hofmann, London 1863 p. 17—33. (Eine französische Bearbeitung des Hofmann'schen Berichtes über die Soda giebt E. Kopp im Moniteur scientif. 1863 p. 441—457; 521—530; 561—570; einen Auszug daraus bringt das Bulletin de la société d'encouragement 1863, Septembre p. 546 bis 561.)

<sup>3)</sup> Compt. rend. (1856) XLII p. 556.

Athenas in Paris, welche mittelst Eisenvitriol Kochsalz in Sulfat überführte und aus letzterem nach dem Verfahren von Malherbe Soda darstellte. In dem Berichte, welchen das Comité de salut public im Jahre 1793 erstattete — die Berichterstatter waren D'Arcet, Lelièvre und Pelletier — ist gesagt, dass die Commission das Verfahren von Malherbe und Athenas für das ökonomisch-vortheilhafteste hielt, besonders wenn man Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen zur Ueberführung des Kochsalzes in Sulfat verwende (!) 1).

Das Verfähren der Sodafabrikation nach Leblanc zerfällt in vier Phasen, nämlich

- a) in die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat;
- b) in die Umwandelung des Sulfates in den Sodaöfen (mittelst eines Gemenges von Kreide und Steinkohlenklein) in Rohsoda (blackball);
  - c) in das Auslaugen der Rohsoda durch warmes Wasser;
- d) in das Abdampfen der unter dem Namen Rotblauge (red liquor) bekannten Flüssigkeit, behufs der Gewinnung von marktgerechtem kohlensaurem Natron oder Aetznatron.
- a) Was die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat betrifft, so findet dieselbe bekanntlich durch die Schwefelsäure der Kammern statt. Wie gross der Schwefelsäureverbrauch zu diesem Zwecke ist, geht daraus hervor, dass 50 bis 75 Proc. aller fabricirten Schwefelsäure zur Sulfatbereitung dienen. Die zur Condensation der Salzsäuredämpfe angewendete Methode ist in England allgemein die seit 1836 von Gossage eingeführte, welche im Wesentlichen aus den bekannten Koksthürmen besteht. Die Verdichtung der Salzsäure war aber nie so vollkommen, dass nicht kleine Mengen davon mit den Gasen in die Luft entwichen wären, bis die Sulfatöfen eine wesentliche Verbesserung erfuhren. Diese Oefen waren anfänglich offene Flammenöfen, in welchen die Schweselsäure auf das Kochsalz in der Weise reagirte, dass das salzsaure Gas zugleich mit den Verbrennungsprodukten der Stein-Das so verdünnte und heisse Gas befand sich somit kohle entwich. unter den zur Verdichtung ungünstigsten Bedingungen, wenn er mit Wasser zusammengebracht wurde. Im Jahre 1836 liess sich Gossuge seinen geschlossenen Flammenofen patentiren, welcher zuerst und während der ersten Phase der Zersetzung als Destillirapparat wirkte und später erst, durch directe Feuerung erhitzt, als offener Ofen fungirte, um die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat zu vollen-

<sup>1)</sup> Vergl. Bulletin des sciences, par la société philomat. de Paiis, Tome I (De Juillet 1791 à Ventose An VII) p. 77. — In der deutschen Literatur findet sich der Bericht der Commission meines Wissens nur in Loysel, Glasmacherkunst, Frankfurt a. M. 1802; Bd. I p. 215—221.

Durch Combination dieses Ofens mit den Condensatoren gelang es in der ersten Phase eine concentrirte, zur Chlorkalkfabrikation geeignete Suure, und in der zweiten Phase der Zersetzung eine schwache Säure zu erhalten. Dieser Ofen wurde im Jahre 1839 durch Gamble wesentlich verbessert; wenigstens scheint der Genannte der erste gewesen zu sein, welcher die beiden Phasen der Zersetzung in zwei verschiedenen Abtheilungen des Ofens vor sich gehen liess. gemein wurde das Princip dieses Verfahrens angewendet und lange Zeit bedienten sich die Sodafabrikanten eines Flammenofens, der durch eine nach Belieben zu verschliessende oder zu öffnende Oeffnung mit einer Art Muffel communicirte, deren Boden aus einer starken eisernen Platte bestand. Die Flamme der Feuerung ging, nachdem sie den Flammenofen erhitzt hatte, um die Muffel herum und dann in den Schornstein. Die Muffel selbst communicirte mit einem Verdichtungsapparate, welcher concentrirte Salzsäure lieferte. Nach diesem Verfahren liess man das Kochsalz auf die gusseiserne Sohle der Platte fallen und die vorher erwärmte Schwefelsäure darüber fliessen. eine lebhafte Reaktion statt und die Hälfte oder fast 2/2 der Salzsäure entwichen und konnten leicht verdichtet werden, da die sauern Dämpfe nicht mit den Verbrennungsgasen der Feuerung gemengt waren. so erhaltene Produkt war ein Gemenge von zweifach schwefelsaurem Natron und Kochsalz:

$$NaCl + \frac{H}{H}$$
  $S\Theta_4 = \frac{Na}{H} S\Theta_4 + HCl$ 

und wurde dann in den Flammenofen gekrückt, während die Muffel eine neue Ladung von Salz und Schwefelsäure empfing. In dem Flammenofen, dessen Temperatur weit höher war, als die der Muffel, ging das Gemenge von Kochsalz und Bisulfat in Salzsäure und neutrales Sulfat über:

$$\frac{Na}{H}$$
  $\left\{ S\Theta_4 + Na Cl = \frac{Na}{Na} \right\} S\Theta_4 + HCl.$ 

Die hierbei sich entwickelnde Salzsaure war aber nur schwer zu condensiren, weil sie mit Stickstoff, Kohlensaure und Kohlenoxydgas gemengt war. Trotz des Condensationsthurmes entwich ein Theil der Salzsaure in die Luft und es bedurfte sehr complicirter Apparate und besonderer Vorsichtsmaassregeln, um bei Anwendung der eben beschriebenen Sulfatöfen eine genügende Condensation zu erzielen.

Alle diese Uebelstände sind verschwunden, seitdem man die Construktion der Sulfatöfen in folgender Weise verbessert hat. Der neue Ofen, welcher nichts zu wünschen übrig lässt, besteht aus zwei Muffeln, von denen die eine aus Gusseisen, die andere aus Backsteinen gemauert ist. Der innere Theil der ersteren repräsentirt ein Segment einer hoblen gusseisernen Kugel von 9 Fuss (= 2,74 Meter) Durch-

messer und 1 Fuss 9 Zoll (= 0.52 Meter) Tiefe. Er steht auf einer Backsteinlage und ist mit einem gusseisernen Deckel versehen, der gleichfalls ein Kugelsegment von 1 Fuss (= 0,30 Meter) Tiefe im Centrum darstellt. In dem Deckel befinden sich zwei durch Thuren verschlossene Oessnungen; die eine davon dient zum Eintragen des Kochsalzes, während durch die andere das Gemenge in die Backsteinmuffel geschafft wird. Die Feuerung befindet sich seitlich von der gusseisernen Muffel und die Flamme derselben lässt man zunächst auf den Deckel wirken, dann auf die Schale. Die erforderliche Wärme wird somit durch Transmission der Substanzen in der Muffel gegeben, und die Gase, die in diesem Falle nicht mit Luft vermischt werden, entwickeln sich bei einer verhältnissmässig nicht hohen Tempera-Die Backsteinmuffel liegt neben der eisernen Muffel und stellt eine Kammer von etwa 30 Fuss Länge (9,14 Meter) und 9 Fuss Breite (2,74 Meter) dar; unter der aus Backsteinen gemauerten Sohle befindet sich eine Reihe von Zügen; ihr oberer Theil besteht aus einem dünnen Gewölbe von Backsteinen, welches ein zweites Backsteingewölbe trägt; in dem Raume zwischen beiden circulirt die Flamme. An einer der beiden Seiten der Backsteinmuffel befindet sich die Feuerung, deren Flamme zunächst in dem Raume zwischen den beiden Gewölben eireulirt und dann durch die Züge geht, die unter der Sohle Auf diese Weise geht die Wärme durch das Mauerwerk der Wolbung und der Sohle auf das Gemenge von Bisulfat und Kochsalz in der Muffel über.

Will man mit diesem Apparat arbeiten, so bringt man 1/2 Tonne Kochsalz in die vorgewärmte eiserne Mussel und darauf die erforderliche Menge Schwefelsäure (von 1,7 spec. Gew.). Die Masse wird von Zeit zu Zeit durchgekrückt. Sie verdickt sich allmählig und nach 11/2 Stunde etwa (nachdem 2/3 der Salzsaure entwichen sind) ist sie so consistent geworden, dass sie durch den Communikationskanal in die Backsteinmuffel geschafft werden kann, welche auf lebhafter Rothgluhhitze erhalten wird, damit das salzsaure Gas vollständig entweiche. während dieser Phase der Operation eine concentrirte Säure erhalten. so kühlt man das Gas vor seinem Eintritt in den Condensator ab: diese Vorsichtsmaassregel ist aber überflüssig, wenn man schwache Säure darzustellen beabsichtigt. Es ist eine Einrichtung zur Unterbrechung der Communikation zwischen beiden Musseln vorhanden, so dass die aus den beiden Muffeln entweichenden Gase getrennt aufgefangen werden können. Mittelst dieser Verbesserungen und zweckmässigen Condensatoren von hinlänglicher Capacität und mit der erforderlichen Menge Wasser gespeist, lässt sich die Fabrikation des Sulfates mit Leichtigkeit so leiten, dass die Nachbarschaft der Fabrik nicht die geringste Belästigung erfährt.

Seit zwanzig Jahren wendet Tennant in Glasgow ähnliche Defen in seiner Fabrik an, in welcher wöchentlich bis zu 500 Tonnen 10,000 Centner) Kochsalz zersetzt werden und zwar inmitten iner dichten Bevölkerung. Dank diesen verbesserten Einrichtungen st es möglich gewesen, Sodafabriken in den Städten selbst anzulegen. Die neuen Oefen, welche in Belgien durch das Gesetz vorgeschrieben ind 1), werden auf dem Continent häufig belgische Oefen genannt. Protz alledem erheben sich in England in den Sodafabrikationsdistriken immer noch Klagen über nicht genügende Condensation der Salz
äuredämpfe. Kauft der Sodafabrikant in England Sulfat, so ist er nit einem Gehalt von 96 Proc. zufrieden, während diejenigen, die sich hr Glaubersalz selbst bereiten, einen Artikel von 97—98 Proc. dar
tellen.

b) Fabrikation der Rohsoda (ball-soda). Das Sulfat wird bekanntich behufs seiner Umwandelung in Soda mit Kreide (zuweilen auch mit Kalkhydrat) und Kohle gemischt. In England wendet man gegenwärtig Backkohle statt der Holzkohle an und zwar in dem Verhältniss von

Sulfat 100 Kohlensaurem Kalk 100 Steinkohle 75

Der Berichterstatter, nachdem er die Arbeit der Schmelzung, wie sie allgemein in England, in Oefen mit zwei Etagen (balling furnaces) ausgeführt wird, beschrieben hat, bemerkt, dass ehedem der Ofen mit dem gepulverten und gut gemischten Material beschickt wurde, während man heutzutage es vorzieht, die Materialien in Stücken anzuwenden, damit man die Sodablöcke porös genug erhält, um ihr Zertheilen zu befördern und das Auslaugen zu erleichtern. Auf dem Continent haben die Sodaöfen gewöhnlich nur einen Herd, auch sind sie weit grösser. In England bleibt das Gemenge, welches in der obern Etage durch die verlorene Wärme vorbereitet wurde, nur etwa eine halbe Stunde lang auf dem unteren Herde, welcher den eigentlichen Arbeits-ofen (working-furnace) ausmacht.

Es ist schwierig zu sagen, ob das englische oder das continentale Verfahren das vortheilhaftere sei. Vom theoretischen Standpunkt aus scheint die englische Methode den Vorzug zu verdienen. Da man weniger Substanz auf einmal verarbeitet, so ist die Arbeit weniger mühsam, die Manipulation leichter und das Gemisch bleibt kürzere Zeit einer intensiven Hitze ausgesetzt, welche wohl einen Verlust von Natrium durch Verflüchtigung nach sich ziehen könnte<sup>2</sup>).

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 91.

<sup>2)</sup> A. Stromeyer (Jahresbericht 1858 p. 107) hat gezeigt, dass dieser Verlust bis 3 Proc. vom Gewicht des angewendeten Sulfates betragen kann.

Im Jahre 1853 schlugen Elliot und Russell1) die Vereinfachung der Sodafabrikation durch die Anwendung eines Drehherdes vor, wodurch das Rühren der Masse mit der Hand entbehrlich wird. Im Wesentlichen besteht diese Einrichtung darin, dass der Herd des Ofens von einem Cylinder gebildet wird, welcher um seine horizontale Axe gedreht werden kann. Später wurde der Ofen durch Stevenson und Williamson verbessert. Nach dieser Methode kommt das Gemenge von Sulfat, Kalkstein und Kohle in den eisernen Cylinder, der inwendig mit feuerfesten Steinen überkleidet ist. sind an demselben zwei Rippen angegossen, mit denen der Cylinder anf zwei Paaren von mit entsprechenden Nuthen versehenen Rädern Das eine Paar Räder ist mit einer Axe versehen, durch deren Drehung den Rädern und durch diese dem Cylinder eine Drehung mitgetheilt wird. Die Feuerlust des Ofens strömt durch den Cylinder und geht dann in den Schornstein. Nachdem das Innere des Cylinders bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, bringt man die für eine Operation geeignete Menge der Materialien durch einen, mit dem Cylinder nicht in fester Verbindung stehenden Rumpf oder Trichter in den Cylinder. Nachdem die Hitze etwa 10 Minuten lang auf den Inhalt des Cylinders gewirkt hat, setzt man die Räder in Bewegung und lässt den Cylinder eine halbe Umdrehung machen. Darauf lässt man ihn wieder etwa 5 Minuten lang in Ruhe, worauf man ihm wieder eine halbe Umdrehung giebt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die Masse im Cylinder in Fluss geräth, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Dann wird der Cylinder in continuirliche Drehung versetzt. so dass er in je drei Minuten sich ein Mal umdreht. Der Fortgang der Operation wird nun von Zeit zu Zeit durch Oeffnen einer in dem Cylinder angebrachten Thure beobachtet. Ergiebt sich dabei die Beendigung des Processes, so lässt man die Sodaschmelze in untergestellte eiserne Gefässe aus dem Cylinder abfliessen 2).

Die Vortheile des Drchofens liegen auf der Hand. Da man kein Werkzeug zum Umrühren der Masse braucht, so kann der Ofen geschlossen bleiben; die inwendige Lage von Backsteinen hat grosse Dauer und die Ersparniss an Handarbeit ist ganz bedeutend. Ein Cylinder von 11 Fuss Länge (= 3,35 Meter) und 7,5 Fuss Durchmesser (= 2,25 Meter) zersetzt 14 Centner Sulfat (= 700 Kilogr.) in Zeit von zwei Stunden und zwar zum Kostenpreise von 2 Sh. 1 Penny (= 2 Fr. 60 Cent.) pro Tonne. Von einer Verfüchtigung

2) Vergl. auch Répert. de chim. appl. 1863 p. 249.

G. Elliot u. W. Russel, London Journ. 1853 p. 404—407;
 Dingl. Journ. CXXXI p. 441; Polyt. Centralbl. 1854 p. 157.

von Alkali kann bei dem Umstande, dass der Ofen geschlossen bleibt, selbstverständlich keine Rede sein.

Die vorstehende, in der That etwas kühne Neuerung ist sehr verschieden beurtheilt worden. Einige Fabrikanten halten sie für eine wichtige Verbesserung, während andere der Ansicht sind, dass sie zu kostspielig sei, der Betrieb leicht Störungen erlitte und die Controle der Operation grosse Schwierigkeiten mache. Eine Thatsache spricht aber entschieden zu Gunsten des neuen Verfahrens, nämlich auf den Jarrow chemical Works (South-Shields), wo der Drehherd längst eingeführt war, hat man nach und nach drei neue Oefen nach dem nämlichen Principe errichtet, was sicher nicht der Fall gewesen wäre, wenn der erste Ofen nicht befriedigende Resultate geliefert hätte.

Beträchtliche Mengen von Rohsoda werden namentlich in England ohne weitere Behandlung zur Seifenfabrikation verwendet.

c) Auslaugen der Rohsoda. Die Blöcke der englischen Rohsoda sind im Allgemeinen von dunklerer Farbe und weit kohlereicher als die Soda der continentalen Fabriken. Vor dem Auslaugen setzt man sie gewöhnlich 1—2 Tage lang der Luft aus, in einigen Fabriken sogar 10—12 Tage, nicht nur um sie vollständig erkalten zu lassen, sondern auch, damit sie etwas zerfallen, wodurch die spätere Behandlung erleichtert wird. Der Berichterstatter giebt einen historischen Leberblick der verschiedenen Auslaugungsmethoden, von der ursprünglichen Methode an, nach welcher man sich staffelförmig übereinander stehender Bottiche bediente, in welchen die Laugen von verschiedener Stärke enthalten waren. Hierbei war nicht nur die Transportarbeit der nicht erschöpften Rohsoda aus den unteren Bottichen in die oberen eine beschwerliche, sondern die Masse wurde auch dergestalt compact, dass das Eindringen der Flüssigkeit in dieselbe sehr erschwert und selten eine Lauge von grösserer Dichte als 1,15 erhalten wurde.

Clément Desormes suchte diesen Uebelständen bekanntlich dadurch zum Theil abzuhelfen, dass er die auszulaugende Rohsoda nicht ohne weiteres in die Bottiche, sondern in Stücke zerschlagen in blecherne durchlöcherte Kästen brachte, welche in den mit Wasser angefüllten Bottichen hingen u. s. w. Auf rationelle und ökonomisch vortheilhafte Weise wurde das Problem des Auslaugens zuerst von James Shanks in St. Helens gelöst. Das neue Verfahren gründete sich auf die Thatsache, dass eine Lösung um so dichter wird, je mehr Salze sie gelöst enthält und dass einer Flüssigkeitssäule einer schwachen Lauge von einer gewissen Höhe durch eine minder hohe Flüssigkeitssäule einer stärkeren Lauge das Gleichgewicht gehalten wird. Nach diesem Principe stehen die Bottiche in einer Reihe horizontal nebeneinander; durch dieselben läuft Wasser, welches, indem es die Bottiche durch-

strömt, die Soda auslaugt und dadurch von Bottich zu Bottich dichter wird: das Niveau der Flüssigkeit sinkt von Bottich zu Bottich. von dem ersten an, der reines Wasser erhält, bis zu dem letzten, von welchem gesättigte Lauge abläuft. Obgleich also die Bottiche in einer Horizontalebene stehen, ist doch das Niveau der Flüssigkeit darin staffel-Die Bottiche sind durch Röhren mit einander verbunden, so dass sie eine endlose Reihe bilden, in welcher die Lauge wie in einem Kreise sich bewegen kann. Diese Anordnung gestattet dem Arbeiter. sich zwei nebeneinanderstehende Bottiche herauszusuchen, und den einen davon zum Eintritts-, den andern zum Austrittsbottich zu Da die Bottiche abwechselnd gefüllt und entleert werden, so enthält derienige, der zuletzt beschickt wurde, auch die reichhaltigste Substanz und die gesättigtste Flüssigkeit, die am dichtesten ist und deshalb am tiefsten steht; folglich ist dieser Bottich bis zur neuen Reihenfolge, der Austrittsbottich, aus welchem man die gesättigte Lauge gewinnt. Andererseits enthält der Bottich, in welchem in diesem Moment die erschöpfteste Masse sich befindet, die schwächste Lauge und diese folglich im höchsten Niveau. Dieser Bottich bildet selbstverständlich das Eintrittsgefass für das reine Wasser. die Beschickung in diesem Bottich völlig erschöpft ist, entfernt man sie und ersetzt sie durch neue Beschickung; durch Oeffnen einer Reihe von Hähnen wird dieser Bottich in den Austrittsbottich übergeführt. Zugleich leitet man den Strom kaltes Wasser in den benachbarten Bottich u. s. w. Ausser den Röhren, welche die Bottiche unter sich verbinden, ist jeder Bottich mit einem Ablassrohr mit Hahn versehen, durch welchen man die gesättigte Lauge in ein grosses Reservoir fliessen lässt. Je mehr Bottiche eine Reihe enthält, um so eher lässt sich eine bestimmte Menge Rohsoda in einer gegebenen Zeit erschöpfen. giebt jedoch praktische Grenzen, die nicht überschritten werden dürfen, sowohl für die Anzahl der Auslaugungsgefässe, als auch für die Schnelligkeit des Wasserstromes. Es genügt, dass die ablaufende Lauge eine Dichte von etwas unter 1,3 (1,27 bis 1,286) habe; ein Kubikfuss der Lösung (= 0,028 Kubikmeter) enthält alsdann 10 bis 11 Pfund (= 4,5-4,95 Kilogr.) feste Bestandtheile, was einen Gehalt von ungefähr 13,5 Proc. vom Gewichte der Flüssigkeit entspricht.

Die Vortheile des neuen Auslaugeverfahrens in seiner Anwendung auf Sodafabrikation sind folgende: 1) der Transport der rohen Soda von Bottich zu Bottich fällt hinweg und man erspart beträchtlich an Handarbeit; 2) da die rohe Soda von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. so setzt sie sich niemals so fest zusammen, wie es nach dem älteren Verfahren häufig geschieht und wodurch das Auslaugen so bedeutend erschwert wird. Im Gegentheile die umgebende Flüssigkeit trägt die

Ohe Soda hydrostatisch, so dass die Masse immer poröser wird in dem Masse, als das Auslaugen fortschreitet, wodurch das Auslaugen beförlert und vervollständigt wird; 3) der abwärts gehende Strom der Flüssigkeit nimmt den dichtesten Theil der Lösung mit fort, so dass die Operation mit geringeren Wassermengen, in weniger Zeit und weit rollständiger verläuft, als wenn die Filtration eine aufsteigende gewesen wäre; 4) die Schnelligkeit und das Continuirliche der Operation entziehen das Alkali schleunigst der Einwirkung des unlöslichen Calziumoxysulfuretes und kürzen die Dauer der graduellen Reaktionen, hurch welche sich lösliche Schwefelmetalle bilden und zwar zum grossen Nachtheile für das Produkt; 5) die grosse Concentration der so erzielten Lauge kürzt auch die Dauer des Abdampfens bis zur Trockne ab, wodurch man an Brennstoff erspart.

d) Abdampsen der Lauge. Ehe der Berichterstatter diese Operationen beschreibt, ergeht er sich in weitläufigen und kritischen Betrachtungen der verschiedenen Ansichten von Dumas, Unger, Kynsston, Scheurer-Kestner (siehe unten), Gossage 1), und anerkennt das Dunkel, welches trotz allen Untersuchungen immer noch iiber den in industrieller Hinsicht so überaus wichtigen Vorgang herrscht. Was das Abdampfen der Lauge betrifft, so sind heutzutage zwei verschiedene Verfahren im Schwange. Nach dem einen Verfahren wirkt die Wärme auf die Oberfläche der Flüssigkeit; das Abdampfen geschieht in viereckigen Pfannen aus Kesselblech, welche auf der Sohle des Flammenofens eingemauert sind. Es findet ein schnelles oberflächliches Sieden statt und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit Salzkrusten, die der Arbeiter zerstört, damit unaufhörlich neue Portionen der Flüssigkeit mit der Wärme in Berührung kommen. Von Zeit zu Zeit wird das zu Boden gesunkene Salz durch Seitenöffnungen herausgekrückt und zum Abtropfen auf eine geneigte Ebene gebracht. Diese Abdampfungsmethode ist ökonomisch und fördernd, sie hat aber den Nachtheil die sauern Verbrennungsprodukte - Kohlensäure und schweflige Säure -- in unmittelbaren Contakt mit der alkalischen Lauge zu bringen und dadurch zu veranlassen, dass das Aetznatron in kohlensaures Natron und ein Theil des letzteren in schwefligsaures übergeht, welches letztere später durch Oxydation in Sulfat verwanwandelt wird.

Nach dem zweiten Verfahren wirkt die Wärme auf den Boden der Pfanne. Dadurch ist allerdings die Berührung der Verbrennungsprodukte mit der Lauge abgeschnitten, dagegen leidet hierbei die Pfanne weit mehr und es bedarf besonderer Vorsichtsmaassregeln, um dem Verbrennen der Pfanne durch den Absatz einer die Wärme nicht leitenden Salzschicht

<sup>1)</sup> Gossage, History of the soda manufacture, London 1861 p. 56.

vorzubeugen. Gamble in St. Helens wendet, um dem genannten Uebelstande auszuweichen, eine Pfanne von eigenthümlicher Form an, die im Querdurchschnitt dem eines Bootes analog ist. Diese Pfanne führt auch den Namen Bootpfanne (boat-pan, chaudière-bateau). Die Flamme, gewöhnlich die verlorene Wärme der Sodaöfen, spielt gegen die geneigten Wände, deren Neigung die Extraction des Salzes erleichtert, welche man auf dieselbe Weise wie das Kochsalz aus den Pfannen der Salinen auswirkt und dann abtropfen lässt.

Gleichviel ob nach der ersten oder zweiten Methode dargestellt, bringt man das erzielte Produkt in einen Flammenofen, in welchem es oxydirt und mit Kohlensäure verbunden wird; das Schwefelnatrium geht hierbei zum grössten Theile in Sulfit und Sulfat über. Das so erhaltene Sodasalz besitzt eine graue Farbe. Um es zu reinigen, löst man es mittelst Dampf in der kleinsten Menge Wasser, lässt sich die Lösung absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und dampft sie von Neuem zur Trockne ab. Auf diese Weise erhält man vollkommen weisses Sodasalz.

Noch reiner lässt sich das Produkt erhalten, wenn man nach Ralston das unreine Salz methodisch mit einer kalten und gesättigten Losung von reinem kohlensauren Natron wäscht, wodurch nur die fremden Salze, Chlornatrium, Schwefelnatrium und Sulfat, gelöst werden, während das kohlensaure Natron vollkommen rein zurückbleibt. einem anderen sehr verbreiteten Verfahren dampft man die Rohlauge nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zu einem bestimmten Concentrationspunkt ab, der durch die Erfahrung ermittelt wird, und schöpft die dabei niederfallenden Krystalle heraus. Durch Variirenlassen des relativen Volumes der Flüssigkeit erhält man mehr oder minder reine Produkte. Dampft man z. B. die gewöhnliche Lauge aus den Auslaugegefässen (von 1,286 spec. Gew.) bis auf 7/19 ihres Volumens ab und nimmt man dabei sich auscheidendes Salz heraus, so erhält man ein Produkt, welches einem gereinigten Sodasalz von 57 Proc. entspricht. Dampst man dann den Rest der Lauge auf 3/7 ihres Volumen ab, so entspricht das ausgeschiedene Salz einer Soda von Die zur Trockne verdampsten Mutterlaugen geben ein sehr kaustisches Produkt, das alle löslichen Unreinigkeiten enthält. Kuhlmann in Lille stellt diese fractionirten Produkte einfach durch Abdampfen der Lauge in graduirten Pfannen dar.

Die Reinigung der Rohlauge lässt sich ohne Mitwirkung von Feuer ausführen, wenn man nach Gossage (1853) die Lauge, welche Schwefeleisen durch das vorhandene Schwefelnatrium gelöst enthält, langsam durch einen Koksthurm filtrirt, in welchem die Flüssigkeit einen in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Luftstrom trifft. Hier-

Aurch wird das Schwefelnatrium oxydirt und das Schwefeleisen unlös-Lich ausgeschieden.

Der Berichterstatter erwähnt hierauf die Bereitung der krystal-Lisirten Soda, welche nichts Neues darbietet.

e) Aetznatron 1). Seit dem Jahre 1851 wird das Aetznatron entweder in Form höchst concentrirter Lauge, oder häufiger noch als geschmolzenes Natronhydrat in den englischen Sodafabriken dargestellt und entweder im Inlande consumirt oder nach Amerika und den Kolonien exportirt. Lange Zeit hindurch stellte man nach althergebrachter Weise das Aetznatron durch Behandeln nicht zu concentrirter Lösungen von Rohsoda mit Aetzkalk dar. Um an Brennmaterial behufs des Abdampfens so verdünnter Flüssigkeiten zu sparen, ahmt man jetzt in vielen Fabriken das von Dale gegebene Beispiel nach, der die verdünnte Natronlösung zum Speisen seines Dampfkessels benutzt und ohne Inconvenienzen die Lauge darin bis auf das spec. Gewicht von 1,24 bis 1,25 bringt. Hierauf wird die Lauge in gusseisernien Kesseln bis auf 1,9 spec. Gewicht abgedampft, bei welchem Concentrationsgrade sie beim Erkalten erstarrt.

Das gegenwärtig in England angewendete Verfahren der Darstellung von Aetznatron ist folgendes: Die Anwendung des Kalkes zur Umwandelung der Soda in Aetznatron ist längst verlassen, vielmehr stellt man bei der Sodafabrikation sofort Aetznatron an. Dies geschieht dadurch, dass man die Quantität Steinkohle, welche man dem Gemisch von Sulfat und Kalkstein (Kreide) zusetzt, etwas vergrössert und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 500 auslaugt. Nachdem man die Lauge sich hat klären lassen, concentrirt man sie rasch bis auf 1,5 spec. Gewicht, wobei sich kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron und Kochsalz am Boden ausscheiden und die Flüssigkeit eine ziegelrothe Farbe (sie heisst Rothlauge) annimmt, einer eigenthümlichen Verbindung von Schwefelnstrium und Schwefeleisen herrührend. Die Lauge wird nachher in grossen gusseisernen Kesseln oder Pfannen erhitzt und, nachdem sie eine hohe Temperatur erreicht hat, nach und nach auf je 100 Kilogr. zu erzielendes Aetznatron mit 3-4 Kilogr. Natronsalpeter versetzt. Verhältnisse als das Wasser entweicht, reagirt der Natronsalpeter auf das Schwefelnatrium und das immer vorhandene Cyannatrium ein und es findet reichliche Ammoniak- und Stickstoffgasentwickelung statt. Ein Theil dieses Ammoniaks rührt von der Zersetzung der Cyanüre her, ein anderer und zwar grösserer Theil ist eine Folge der Oxydation der Schweselmetalle, wobei Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff

<sup>1)</sup> Vergl. die Arbeiten von A. N. Tate, Pauli u. Kuhlmann, Jahresbericht 1862 p. 229-234.

die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Wenn die abgedampfte Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein zertheilten Graphit als Zersetzungsprodukt des Cyans. Der Vorgang bei der Oxydation des Schwefelnatriums durch Natronsalpeter kann durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden:

Nach Pauli ist die Art der Reaktion zum grössten Theile von der Temperatur der erhitzten Lauge abhängig. Zwischen 138 und 1430 geht der Natronsalpeter einfach in salpetrigsaures Natron über. bei 1550 entwickelt sich Ammoniak unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit. Die Menge des sich hierbei entwickelnden Ammoniaks ist so bedeutend, dass eine Condensation desselben lohnend erscheint; man würde in diesem Falle den zum Abdampfen dienenden Kessel mit einem gewöhnlichen Koksthurm verbinden. Bei acuter Concentration der Lauge, so dass der Siedepunkt weit höher steigt als 1550, hört die Ammoniakentwickelung auf und es findet reichliche Entwickelung von Stickstoffgas statt. Um an Natronsalpeter zu sparen -- 1 Tonne == 20 Centner Aetznatron nehmen immerhin 0,75 bis 1 Centner Natronsalpeter in Anspruch - oxydirt man die Lauge, aus welcher die Soda durch Krystallisirenlassen ausgeschieden wurde, dadurch in einigen Fabriken, dass man dieselbe durch einen Koksthurm laufen und dort einem Luftstrom begegnen lässt: das Schwefeleisen, welches durch das Schwefelnatrium in Lösung erhalten worden war, schlägt sich hierbei nieder. In anderen Fabriken treibt man mit Hülfe einer Lustpumpe atmosphärische Luft 6-8 Stunden lang in dünnen Strahlen durch die heisse Lauge. Dadurch wird das Schwefelnatrium oxydirt und die Flüssigkeit entfärbt. Der Berichterstatter schildert hierauf Ordway's 1) Verfahren der Darstellung von Aetznatron 2).

Zum Schlusse seines Berichtes über Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren führt A. W. Hofmann eine Anzahl von Prinzipien auf, die anderen Methoden der Sodabereitung zu Grunde gelegt wurden. Wir geben dieselben vervollständigt und berichtigt in folgender Zusammenstellung:

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 156; 1860 p. 184.

<sup>2)</sup> v. Schaffgotsch (vergl. Jahresbericht 1858 p. 115) hat gefunden, dass Eisenoxyd aus kohlensaurem Natron die Kohlensaure austreibt, die Verbindung Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Na O bildend, welche mit Wasser in Aetznatron und Eisenoxyd zerfällt. Treibt Eisenoxyd nicht auch aus schwefelsaurem Natron die Schwefelsäure aus?

Die hauptsächlichsten Vorschläge der Darstellung von künstlicher Soda und Aetznatron sind folgende:

Die natronhaltigen Materialien sind:

- I. Natronsalpeter;
- II. Kryolith;
- III. Sulfat :
- IV. Kochsalz:
- V. Albit.
- I. Soda aus Natronsalpeter. 1) Durch Glühen mit Kohle (Duhamel);
  - 2) " Schmelzen mit Mn O<sub>2</sub> (Woehler);
  - 3) " Zersetzen mit KO, CO2;
  - Glühen mit CaO, SO<sub>3</sub> und MgO, SO<sub>3</sub>, wobei Salpetersäure übergeht und Sulfat mit Kalk oder Magnesia gemengt zurückbleibt (Kuhlmann);
    - ) " Glühen mit metallischem Kupfer.
- II. Soda aus Kryolith. 1) Durch Aufschliessen mit CaO, HO und Zersetzen des Natron-Aluminates durch Kohlensäure;
  - 2) " Aufschliessen mit BaO, HO;
  - Behandeln mit Natrium behufs der Aluminiumfabrikation und Zersetzen des Na Fl mit Ca O, HO (Tissier).
- III. Soda aus Sulfat. A. Direct. 1) Zersetzen des Sulfates mit essigsaurem Kalk und Glühen des essigsauren Natrons (Crell);
  - Zersetzen des Sulfates mit essigsaurem Bleioxyd und Glühen des essigsauren Natrons (Kirwan);
  - 3) Zersetzen des Sulfates mit KO, CO<sub>2</sub> (Hagen);
  - 4) Zersetzen des Sulfates mit BaO, CO<sub>2</sub> (Koelreuter);
  - 5) Zersetzen des Sulfates mit Ba O, 2 CO<sub>2</sub>, HO (Wagner);
  - 6) Zersetzen des Sulfates mit Ba O, HO (Fuller, Samuel);
  - Zersetzen des Sulfates mit essigsaurem Baryt und Glühen des essigsauren Natrons;
  - 8) Zersetzen des Sulfates mit CaO, HO (Claussen);
  - B. Indirect. 1) Schwefelnatrium und Essigsäure und Glühen des essigsauren Natrons (Duhamel);
    - 2) Schwefelnatrium und Eisen (P. Malherbe und E. Kopp);
    - Schwefelnatrium und feuchte Kohlensäure (Gossage);
    - 4) Schwefelnatrium und NH<sub>4</sub>O, CO<sub>2</sub> (Laming);
    - 5) Schwefelnatrium und Kreide (Leblanc);

- 6) Schwefelnstrium und FeO, (Habich);
- 7) Schwefelnatrium und Cu,O (Prückner u. Persoz);
- 8) Schwefelnstrium und Baryt (Reinar):
- 9) Schwefelnatrium und PbO, SO3 (Colard).

## C. Darstellung von Sulfat

- l) aus Kochsalz und Schwefelsäure (Glauber):
- 2) aus der Mutterlauge der Salinen;
- 3) aus dem Meerwasser (Balard; Merle);
- 4) aus Kochsalz und NHAO, SO,;
- 5) aus Kochsalz und Alaun (Constantin und Dundonald):
- 6) aus Kochsalz und Eisenvitriol (Athenas; van der Ballen);
- 7) aus Kochsalz und schwefels. Kalk (Hodson und Greenshields);
- 8) aus Kochsalz und schwefels. Magnesia (Scheele; de Luna);
- 9) aus Kochsalz und schwefels. Kupferoxyd, behufs der Gewinnung von Chlor;
- 10) aus Kochsalz u. Schwefelkies (Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende u. s. w.) durch Rösten (Carny; Longmaid; Mesdach);
- 11) aus Kochsalz und schwefels. Zinkoxyd;
- 12) Glühen von Kochsalz mit schwefels. Bleioxyd (Margueritte);
- 13) aus Kochsalz und schwefels. Manganoxydul.

- IV. Soda aus Kochsalz. 1) durch Bleioxyd (Scheele 1775):
  - 2) durch KO, CO2 (Meyer 1784);
  - 3) durch Ca O, HO (Guyton und Carny 1780);
  - 4) durch kohlens. Ammoniak (Turck, Dyar und Hemming; Schloesing);
  - 5) durch Qxalsäure (Samuel 1838);
  - 6) durch Kieselflusssäure und Zersetzen des Kieselfluornatriums durch Aetzkalk (Spilsbury und Maugham 1837; Kessler 1858);
  - 7) durch Thonerdehydrat, künstlich dargestellt oder natürlich als Diaspor, und Zersetzen des Natron-Aluminates durch Kohlensäure oder durch Im letzteren Falle entsteht Fluor-Kryolith. natrium, welches durch Kalk zersetzt wird (Tilghmann; Tissier);
  - 8) durch Kieselerde und Wasserdämpfe und Zersetzen des Natronsilicates durch Kohlensäure (Gay-Lussac und Thénard 1809);

V. Soda aus Albit und ähnlichen natronhaltigen Silicaten.

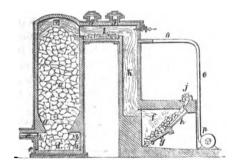
1) durch Glühen mit Kalk (v. Fuchs);

durch Aufschliessen mit Bleiglätte und Zersetzen der aufgeschlossenen Masse mit Kohlensäuregas;

Entfernen der Kieselerde als Fluorsilicium (durch Aufschliessen des Silicates mit Flussspath oder Kryolith und Schwefelsäure).

W. Gossage 1) liess sich ein Verfahren der Sodafabrikation (für England) patentiren, welches auf die Zersetzbarkeit des Kochsalzes durch Wasserdampf bei Gegenwart von Kieselerde
sich gründet, wobei einerseits Natronwasserglas, welches durch Kohlensäuregas zersetzt wird, und andererseits Salzsäure sich bilden 2).
Fig. 18 ist ein Verticaldurchschnitt des zur Anwendung dieses Verfahrens dienenden Apparates.. aa ist ein Thurm oder eine Kammer
von feuerfesten Steinen, mit aussen angebrachten Eisenstangen gebunden. Bei a\* ist der innere Raum dieser Kammer verengt und bei a\*\*

Fig. 18.



wieder erweitert. Dieselbe wird mit Quarzstücken nahezu angefüllt und in Folge ihrer Construktion bleibt um die Quarzsäule herum ein Raum  $b\,b$  frei, welcher mit dem Kanal c communicirt. Am unteren Theile der Kammer a ist eine Oeffnung d angebracht, durch welche Quarzstücke herausgezogen werden können; diese Oeffnung wird mit einer Thür von feuerfesten Steinen geschlossen, wenn der Apparat im Gange ist. Durch die Oeffnung e kann das geschmolzene kieselsaure

<sup>1)</sup> W. Gossage, London Journal of arts, 1863, March p. 154; Répert. de chim. appl. 1863 p. 425; Dingl. Journ. CLXVIII p. 224; Chem. Centralbl. 1863 p. 734.

<sup>2)</sup> Vergl. Wagner, Handbuch der Technologie, Bd. II p. 191, wo die früheren Versuche, die Soda auf obigem Wege darzustellen, beschrieben sind.

Natron abfliessen und durch den Kanal c können die rückständigen Gase abziehen. f ist ein Ofen zum Verbrennen von Steinkohlen oder Koks mit einem unzureichenden Zufluss atmosphärischer Luft, so dass brennbare Gase gebildet werden. gg sind die in schiefer Richtung angebrachten Roststäbe; h ist die Feuerplatte, ebenfalls in schiefer Richtung angebracht und durch feuerfeste Steine geschützt. Kanal oder Rumpf (mit dem Deckel i geschlossen), durch welchen das Brennmaterial in den Ofen f eingeführt wird. Wenn man Steinkohle anwendet, wird dieselbe auf der Feuerplatte h der Destillation unterzogen und liefert so brennbares Gas. Der grössere oder geringere Zutritt von Luft zu dem Brennmaterial, welches auf den Roststäben o eine unvollkommene Verbrennung erleidet und folglich die Erzeugung brennbarer Gase, wird durch die Dicke der Brennmaterial-Schicht regulirt. k ist ein vertikaler Kanal, durch welchen die brennbaren Gase aus dem Ofen f hinaufziehen; l ist ein horizontaler Kanal, welcher den Kanal k mit dem Thurm oder der Kammer a verbindet. n ist ein mit einem Dampfkessel verbundenes Rohr, durch welches der Kanal l mit Dampf gespeist werden kann, und durch das Rohr o, welches mit dem Ventilatorgebläse p verbunden ist, wird dieser Kanal mit Lust gespeist. Die Sohle des Kanals I bildet eine Plattform, welche man durch die Oeffnungen qq mit Kochsalz beschickt. r ist eine Oeffnung im oberen Theil der Kammer a, durch welche nach Erforderniss Quarzstücke eingefüllt werden. Soll eine Operation beginnen, so führt man brennendes Brennmaterial durch den Rumpf i ein, bis ein geschlossenes Feuer auf den Stäben q hergestellt ist; hernach werden Steinkohlen oder Koks eingebracht, bis die Brennmaterial-Schicht auf diesen Stäben etwa 18 Zoll Dicke erreicht hat, wornach man den Rumpf schliesst. Nun treibt man durch das Rohr o einen raschen Luftstrom, welcher sich mit den im Kanal k aufsteigenden Gasen mischt und durch deren vollständige Verbrennung eine intensive Hitze erzeugt. Die Verbrennungsprodukte ziehen durch den Thurm oder die Kammer a hinab, wobei die Quarzstücke stark erhitzt werden. dem diese Bedingungen erfüllt sind, schüttet man von Zeit zu Zeit Kochsalz auf die Sohle des Kanals I, wo es verflüchtigt wird. Gleichzeitig wird Wasserdampf durch das Rohr n eingeführt, welcher sich mit den Verbrennungsprodukten und dem Kochsalzdampfe mischt; die gemischten Dämpfe ziehen dann in der Kammer a durch die Zwischenräume der Quarzstücke hinab und kommen so in innige Berührung mit der stark erhitzten Kieselerde: unter diesen Umständen wird das Kochsalz zersetzt, es liefert kieselsaures Natron und gasformige Salzsäure. Das salzsaure Gas, gemischt mit anderen rückständigen Gasen. zieht durch den Kanal c ab, aus welchem es mittelst eines Exhaustors in einen Condensationsapparat getrieben wird.

Das so erhaltene kieselsaure Natron kann zur Glasfabrikation oder anderen bekannten Zwecken verwendet werden. Man kann es auch zur Fabrikation von Aetznatron oder kohlensaurem Natron benutzen. Hierzu wird es in Wasser gelöst, und, wenn Natron gewonnen werden soll, die Lösung mit gebranntem Kalk behandelt, wobei man Aetznatron in Lösung und kieselsauren Kalk als Niederschlag erhält. Um kohlensaures Natron zu erhalten, wird die Lösung des kieselsauren Natrons mit Kohlensauregas behandelt, wodurch man kohlensaures Natron in Lösung und Kieselerde als Niederschlag erhält.

Wenn man den beschriebenen Apparat, anstatt mit Kochsalz, mit Chlorkalium beschickt, so erhält man durch dessen Zersetzung kieselsaures Kali und Salzsäuregas. Löst man das kieselsaure Kali in Wasser auf und behandelt die Lösung mit gebranntem Kalk, so erhält man Aetzkali in Lösung; behandelt man die Lösung aber mit Kohlensäuregas, so erhält man kohlensaures Kali in Lösung.

Wendet man statt Quarz zur Zersetzung des Kochsalzes oder Chlorkaliums Thonerde an, so erhält man Natron- oder Kali-Aluminat, welches gegenwärtig häufig benutzt wird 1); behandelt man ein solches Aluminat in Lösung nach den für das kieselsaure Alkali angegebenen Methoden, so erhält man Aetznatron oder kohlensaures Alkali 2).

Als Zersetzungsmittel des Kochsalzes oder Chlorkaliums kann man auch Materialien anwenden, welche Kieselerde und Thonerde enthalten (gewöhnlichen Thon oder Thonschiefer), wo man dann ein Gemisch von Alkali-Silikat und Aluminat erhält, dessen Lösung in der für das kieselsaure Alkali angegebenen Weise verarbeitet wird. Auch Mineralien, welche (wie Feldspath und Granit) ausser Kieselerde und Thonerde ein wenig Natron oder Kali enthalten, lassen sich mit Vortheil als Zersetzungsmittel anwenden, wobei deren Alkaligehalt verwerthet wird 3). Die durch Kohlensäure gefällte Kieselerde oder Thonerde (sowie das Gemenge derselben) kann man durch Trocknen und Pressen in Stücke formen, um sie wieder als Zersetzungsmittel zu benutzen.

Zu den vielen Vorschlägen, Kochsalz direkt durch Kalk, Bleioxyd, Potasche, Zinkoxyd, zweifach kohlensaures Ammoniak, Kieselerde und Wasserdämpfe in Soda überzuführen, ist ein Vorschlag von

3) Hierzu ist Weissglühhitze erforderlich, die in der Praxis immer viel

Missliches hat.

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1857 p. 395; 1862 p. 308 u. 592.

<sup>2)</sup> Die Methode der Sodaerzeugung mittelst Kochsalz, Thonerde und Wasserdämpsen rührt von Tilghmann her. Vergl Repert. of patent-inventions 1847 Septbr. p. 160; Dingl. Journ. CVI p. 196

Kessler 1) gekommen, welcher sich für Frankreich im Jahre 1858 folgendes Verfahren patentiren liess: Die Kieselflusssäure, die man durch Glühen eines Gemenges von Sand, Thon und Flussspath und durch Verdichtung des flüchtigen Produktes in Wasser erhält. dient zur Fällung einer concentrirten Kochsalzlösung. Das Kieselfluornatrium 3 NaFl, 2 Si Fl2, welches sich hierbei bildet, wird bis zum Rothglühen erhitzt, wobei Fluorsilicium entweicht und Fluornatrium zurückbleibt, welches durch Kochen mit kohlensaurem Kalk (auf gleiche Weise wie es bei der Verarbeitung des Krvoliths geschieht) in Soda und in Fluorcalcium übergeführt wird. beim Glühen des Kieselfluornstriums sich entwickelnde Fluorsilicium wird in Wasser aufgefangen, wodurch sich unter Abscheidung von Kieselgallerte eine neue Portion Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, die zum Niederschlagen neuer Mengen Kochsalz dient. Das als Nebenprodukt entstandene Fluorcalcium wird wieder zur Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure benutzt. Auch das Kieselfluornatrium lässt sich durch Kochen mit Kreide, ohne dass man es durch Glühen in Fluornatrium umzuwandeln hätte, in Soda überführen.

[Zu vorstehendem Verfahren ist zu bemerken, dass eine Methode der Sodagewinnung mittelst Kieselflusssäure und Kochsalz bereits im Jahre 1837 den Chemikern Spilsbury und Maugham für England patentirt worden ist; auch nach diesem Patente wird das Kieselfluornatrium durch Kochen mit Kalk und Wasser in Soda übergeführt. Anthon fand bei Versuchen, die er im Jahre 1840 anstellte, das Verfahren gut und auch billig. Auf jeden Fall verdient das Verfahren Beachtung, und zwar um so mehr, als man vielleicht in dem Kryolith ein Mittel hat, die erforderliche Kieselfluorwasserstoffsäure als kostenlos es Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kryolithes — siehe Kryolithindustrie — zu erhalten. W.]

Wie die Redaktion des Jahresberichtes erfuhr, beschäftigen sich gegenwärtig einige Chemiker mit Versuchen über die Sodafabrikation aus Kochsalz und Oxalsäure. Es dürfte daher gut sein, eine Zusammenstellung von den Versuchen zu geben, die bereitsüber diesen Gegenstand angestellt wurden. Die Versuche zerfallen I. in solche, bei welchen die Oxalsäure verloren geht und II. in diejenigen, bei denen man die Oxalsäure wieder erhält. Was die Versuche der Kategorie I. betrifft, so haben dieselben vor der Hand für

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Bericht über die II. Klasse der Londoner Ausstellung (Reports by the Juries p. 30), daraus im Moniteur scientif. 1863 p. 564 (im Auszuge auch im Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 558).

den technischen Chemiker kein Interesse. Es sei daher auch nur die von v. Kobell<sup>1</sup>) nachgewiesene Zersetzung des Kochsalzes durch Oxalsaure in der Gluhhitze erwähnt, wobei kohlensaures Natron gebildet wird und Kohlenoxyd und Salzsaure entweichen:

Die Versuche der II. Abtheilung, bei welchen die Oxalsäure wieder gewonnen wird, gründen sich sämmtlich auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons in Wasser und werden auf die Weise ausgefuhrt, dass man eine concentrirte Lösung von Kochsalz mit überschüssiger Oxalsäurelösung fällt:

und das oxalsaure Natron durch Kochen mit Kalkmich in oxalsauren Kalk (aus welchem man die Oxalsäure wieder abscheidet) und Aetznatron überführt. Samuel liess sich vorstehendes Verfahren 1838 für England patentiren. Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840, dass die Methode nicht vortheilhaft sei, einmal sei (nach dem damaligen Stande der Sache) die Oxalsäure zu theuer, das andere Mal werde durch Kreide nur der vierte Theil des oxalsauren Natrons zersetzt. Bei Versuchen, die ich kürzlich anzustellen Gelegenheit hatte und bei welchen ich die Oxalsäure auf massanalytischem Wege bestimmte, fand ich, dass beim Kochen des zweifach oxalsauren Natrons mit Kreide, besser noch mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk (aus Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak) sich neutrales oxalsaures Natron bildet und die Hälfte der Oxalsäure als Kalksalz sich niederschlägt; kocht man dagegen mit einem Gemenge von Kalkmilch und kohlensaurem Kalk oder nur mit ersterer, so wird das oxalsaure Natron vollständig Hierin liegt also keine Schwierigkeit, auch nicht in dem Preise der Oxalsäure, welcher, wenn die von Possoz 2) angegebene Methode der Darstellung angewendet wird, ein sehr niederer ist, sondern und hauptsächlich in der Verarbeitung des oxalsauren Kalkes und der zweckmässigen und wohlfeilen Wiedergewinnung der Oxalsäure. -Auf die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons gründet sich übrigens zum Theil Possoz's Verfahren der Oxalsäuredarstellung. Aus einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium lasst sich durch uberschüssige Oxalsäure beinahe vollständig das Natron fällen - eine

2) Jahresbericht 1858 p. 119 u. 427.

<sup>1)</sup> Wagner, Handbuch der Technologie, Bd. II p. 192.

Beobachtung, von der vielleicht bei der Verarbeitung der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers, des Abraumsalzes u. dgl. Gebrauch gemacht werden könnte (W.) 1).

H. Deacon 2) liess sich folgendes Verfahren der Bereitung von Aetznatron (für England) patentiren. Die vom Verf. vorgeschlagenen Verbesserungen beziehen sich auf die Eindampfung der Natronlauge und die Darstellung des festen Natronhydrats; derselbe empfiehlt nämlich die Lauge nur so weit einzudampfen, bis sich Krystalle des wasserhaltigen Natronhydrats ausscheiden wollen, die Flüssigkeit dann abkühlen zu lassen, die Krystalle zu gewinnen und direkt oder nach völliger Entwässerung in den Handel zu bringen. Diese Krystalle besitzen, nachdem die Mutterlauge möglichst entfernt worden ist, eine für die Zwecke der Praxis genügende Reinheit. Der Verf. lässt die Lauge, wenn der Siedepunkt derselben bis 1770 C. gestiegen ist, bis auf 700 abkühlen und zieht dann die klare Lösung in ein dünnwandiges, gusseisernes Krystallisationsgefäss ab. Dasselbe besitzt eine halbkugelformige Gestalt und an der tiefsten Stelle des Bodens eine Ausflussöffnung, die mittelst eines hohlen, bis über das Flüssigkeitsniveau hinausreichenden Stopfen verschlossen ist. Ist die Temperatur der krystallisirenden Flüssigkeit bis auf 500 C. gesunken, so zieht der Verf. die Mutterlauge ab; (wenn der Stopfen von den ansitzenden Krystallen festgehalten wird und sich nicht heraus ziehen lässt, so erwärmt man ihn mittelst eines heissen Eisens oder durch Einleiten von Dampf, bis die adhärirenden Krystalle abgeschmolzen sind). Um das Ablaufen der Mutterlauge zu beschleunigen und zu vervollständigen. empfiehlt der Verf. ferner, das Krystallisationsgefäss, welches zu diesem Zweck einen Mantel behufs Dampfheizung besitzt, gelinde zu erwarmen (bis gegen 600 C.). Ist die Mutterlauge von den Krystallen gut abgetropft, so kann die Hitze bis zum Schmelzen der Krystalle gesteigert werden; man lässt die Schmelze dann sofort in die zur Versendung bestimmten Gefässe fliessen und dort wieder erstarren, oder calcinirt sie durch welteres Erhitzen. Die Mutterlaugen werden zu frischen Natronlaugen gemischt und von Neuem eingedampft 3).

Herr X. theilte mir vor einiger Zeit mit, dass er die Schwerlöslichkeit des zweifach oxalsauren Natrons zur Ermittelung des Natrongehaltes der Potasche u. dergl. benutze (!). Auch zur Erkennung des Natrons neben Kali sei eine Lösung von Oxalsäure bei Weitem dem antimonsauren Kali vorzuziehen.

H. Deacon, Pract. Mechan. Journal 1863 March p. 321; Polyt. Centralbl. 1863 p. 832.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 156; 1862 p. 229.

O. Hermes!) bestimmte die Zusammensetzung, des Natronhydrates. Berzelius giebt an, dass das Natronhydrat aus einer concentrirten wässerigen Auflösung bei starker Kälte in vierseitigen Tafeln krystallisire, welche bei Erhöhung der Temperatur wieder schmelzen und deren Wassergehalt nicht untersucht sei. Aehnlich spricht sich L. Gmelin aus. Die ersten Krystalle eines krystallisirten Natronhydrats erhielt der Verf. aus einer concentrirten Lösung desselben bei einer Temperatur von 80 C. Bei fortgesetzten Versuchen gelang es ihm, sie aus einer Natronlösung von dem specifischen Gewicht 1.385 bei 00 zu erhalten. Die Krystalle schiessen oft in bedeutender Grösse an; sie bilden rhombische Prismen, sind glasartig, vollkommen durchsichtig und farblos. Schon bei einer Temperatur von + 6° C. fangen sie an zu schmelzen, ziehen schnell Kohlensäure aus der Luft, langsamer Wasser an. Das bei 60 C. geschmolzene krystallisirte Natronhydrat hat das specifische Gewicht von 1.405. Es kann das Hydrat auch sehr rein aus Lösungen desselben erhalten werden, welche nicht rein sind, sondern schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthalten. Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab für das krystallisirte Natronhydrat die Formel NaO + 8 HO, welche 30.09 Proc. Natron verlangt. Als die Krystalle sechs Wochen hindurch im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestanden, hatten sie gerade die Hälfte des Wassers verloren, enthielten also noch 4 Atome Wasser.

Chandelon<sup>2</sup>) fand in käuflichem Aetznatron (nach dem Verfahren von Gossage dargestellt):

Natriumoxyd	50,5
Wasser	47,2
Kochsalz	1,8 •
Unterschwefligsaures Natron	0,5
Schwefelsaures und kohlensaures Natr Eisenoxyd	on Spuren
_	100,0

J. Renner<sup>3</sup>) fand bei der Analyse zweier Sorten Aetznatron des Handels:

	(a)	(b)
Aetznatron	72,888	64,144
Kohlens, Natron	9,200	4,110
Schwefels. Natron	14,905	27,535
In Wasser Unlösliches	0,096	1,026
Wasser	1,528	3,125
Kohlens. Kalk	1,383	
	100,00	100,00

<sup>1)</sup> O. Hermes, Poggend. Annal. CXIX p. 170; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 49; Dingl. Journ. CLXIX p. 155; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1310; Chem. Centralbl. 1863 p. 720.

<sup>2)</sup> Chandelon, Moniteur scientif. 1864 p. 53.

<sup>3)</sup> J. Renner, Dingl. Journ. CLXVI p. 292.

- G. Hoffacker<sup>1</sup>) (in Stuttgart) macht Vorschläge zu einer "neuen" Methode der Sodafabrikation, die sich auf die Verwendung des natürlichen kohlensauren Baryts<sup>2</sup>) gründet.
- 1) Fein gemahlener kohlensaurer Baryt wird mit einer kalten Lösung von schwefelsau. In Natron in grossen eisernen Küsten in der Art angerührt, dass man den kohlensauren Baryt etwas im Ueberschuss nimmt. Das schwefelsaure Natron wird sich auf diese Weise in kohlensaures verwandeln, während schwefelsaurer Baryt niederfällt. Zur Beschleunigung des Processes und um das Gemenge in die vielseitigste Berührung zu bringen, wird man geeignete Rührapparate anbringen. Man erhält so vortreffliche Laugen von kohlensaurem Natron, die namentlich frei von Schwefelnatrium-Verbindungen sind, welch letztere bei dem gewöhnlichen Verfahren den Fabrikanten so sehr belästigen. Den schwefelsauren Baryt kann man als Barytweiss verwerthen oder nach 3) verarbeiten 3).
- 2) Witherit wird ebenfalls fein gemahlen, mit Kohlenpulver gemischt und im Flammofen heftig geglüht. Es bildet sich Aetzbaryt, den man durch Auslaugen mit kochendem, von Kohlensaure befreitem Wasser von der unverbrannten Kohle trennt. Die so erhaltene Lauge von Barythydrat klärt man durch Absetzen oder Filtriren und vermischt sie noch heiss mit der ebenfalls heissen Lösung einer bestimmten Menge schwefelsauren Natrons. Es bilden sich Aetznatron und schwefelsaurer Baryt. Die Aetznatronlauge wird entweder mit Kohlensaure behandelt oder sofort eingedampft. Auf diese Weise erhält man concentrirte Laugen und aus schwefelsaurem Natron mit Einer Operation das hochgrädigste Aetznatron neben reinem schwefelsaurem Baryt 4).

<sup>1)</sup> G. Hoffacker, Württemberg. Gewerbeblatt 1863 p. 259; Répert. de chim. appl. 1863 p. 467; Chem. Centralbl. 1863 p. 990; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1241; Dingl. Journ. CLXIX p. 76.

<sup>2)</sup> G. Reiner schlug bereits vor mehreren Jahren (Jahresbericht 1858 p. 118) den Witherit zur Sodafabrikation nach Leblane's Verfahren — anstatt des Kalksteins — vor. Hofmann sagt (Reports etc. p. 32) über diese Vorschläge, dass in Folge des hohen Atomgewichtes des Baryts die Manipulation des Bearbeitens der Mischung im Ofen sehr erschwert werden würde.

<sup>3)</sup> Auf ein Verfahren der Sodafabrikation mittelst Witherit und Glaubersalz, von Kölreuter herrührend, habe ich im Jahre 1856 (Jahresbericht 1856 p. 68) aufmerksam gemacht und später (Jahresbericht 1857 p. 103) auch die Schattenseiten des neuen Verfahrens hervorgehoben. Mein Verfahren der Sodafabrikation mittelst zweifach kohlensauren Baryts gab Kuhlmann (Vergl. Hofmann, Reports etc. p. 32) befriedigende Resultate, als er unter einem Drucke von 4-5 Atmosphären arbeitete.

<sup>4)</sup> Die Zersetzung des Glaubersalzes durch Aetzbaryt (im Jahre 1819 P. H. Fuller in London patentirt) ist so wichtig, dass, wie A. W. Hofmann (Reports etc. p. 64) mit völligem Rechte sagt, die Herstellung von

3) Man verwandelt schwefelsauren Baryt durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium und stellt hieraus nach der bekannten Methode mittelst Kupferoxyds Barythydrat und Schwefelkupfer dar. Barythydrat verwendet man wie bei 2) zur Darstellung von Aetznatron und schwefelsaurem Baryt. Aus Schwefelkupfer erhält man durch Rösten allen Schwefel als schweflige Säure wieder, während Kupferoxyd zurückbleibt. Es wird nun darauf ankommen, ob man im Grossen mit 1) oder 2) bessere Resultate erzielt. Bei zu geringem Absatz von gefälltem schwefelsaurem Baryt kann man theilweise nach 3) arbeiten. gleichen wenn Witherit zu theuer ist und da schwefelsaurer Baryt immer wieder Endprodukt ist, würden nöthigenfalls auch von diesem keine grossen Quantitäten erforderlich sein. Dem Fabrikanten geben Calculationen hierüber die beste Auskunft. Schwefelbarium und Bariumoxyd werden das Mauerwerk weniger corrodiren, als das bei vielen vorgeschlagenen Methoden angewandte Schwefelnatrium. Verlust an Schwefel kann bei 3) nicht bedeutend sein. Jedenfalls hat man den Vortheil, sehr reine und hochgrädige Laugen zu bekommen. Lebrigens beabsichtigt der Verf., nur die Grundzuge des Verfahrens anzugeben. Es ist z. B. selbstverständlich, dass die Waschwasser von schwefelsaurem Baryt herrührend, zum Auflösen des schwefelsauren Natrons benutzt werden oder dass man den schwefelsauren Baryt nur wenig auswaschen wird, wenn man ihn wieder zu Schwefelbarium verwendet. Technische Schwierigkeiten - sagt der Verf. - stehen den Methoden keine entgegen und an günstig situirten Plätzen lässt sich unzweifelhaft Gewinn und Nutzen daraus ziehen 1).

Nach Ch. Tissier<sup>2</sup>) stellt man in den Aluminiumfabriken, die Kryolith verarbeiten, aus den Rückständen, die aus Fluornatrium bestehen, durch Kalkhydrat Aetznatron dar:

6 NaFl + 6 CaO, HO = 6 NaO, HO + 6 CaFl.

A. Thibierge 3) sucht Sulfat und Soda aus Kochsalz, Schwefelkies (oder Kupferkies) und Brennstoff darzustellen

billigem Baryt eine totale Umwälzung in der Sodafabrikation bewirken würde.

<sup>1)</sup> Vollständiger als mit einfach kohlensaurem Baryt wird das Glaubersalz durch Barytbicarbonat unter Hochdruck zersetzt. Vergl. Jahresbericht 1857 p. 104. — Nach Malaguti's Versuchen (Annal, de chimie et de phys. LI p. 344; 1857) geht die Zersetzung zwischen Glaubersalz und kohlensaurem Baryt selbst beim Sieden nicht vollständig vor sich; das Maximum der Zersetzung findet statt, sobald 75 Proc. der Salze zersetzt sind.

<sup>2)</sup> Ch. Tissier, Compt. rend. LVI p. 848; Journ. f. prakt. Chemie LXL p. 50.

<sup>3)</sup> A. Thibierge, Compt. rend. LVII p. 597; Dingl. Journ. CLXX p. 312.

und macht der Pariser Akademie der Wissenschaften über sein Versahren Mittheilung, als ob das etwas Neues wäre.

Ueber die im vorigen Jahresberichte 1) bereits erwähnte Arbeit von Scheurer-Kestner über den Chemismus der Sodafabrikation 2) sei nun speciell referirt. Obgleich das von Leblanc vor 70 Jahren angegebene Verhältniss von schwefelsaurem Natron, Kreide und Kohle zum Zwecke der Sodabereitung bis jetzt keine erhebliche Veränderung erlitten hat, so steht doch die Theorie des Sodabildungsprocesses keineswegs fest. Es haben sich im Laufe der Zeit mehrere Chemiker mit der Erörterung dieser Frage beschäftigt und jeder von ihnen hat eine Theorie aufgestellt und dieselbe durch Versuche zu begründen versucht. Leblanc ist zwar bei seinen Arbeiten von gewissen theoretischen Anschauungen ausgegangen, allein im Ganzen ist er doch erst nach vielfältigem Hin- und Herprobiren zum Ziele gekommen. Die von ihm aufgestellten Verhältnisse sind folgende:

100 Th. schwefelsaures Natron,

100 , kohlensaurer Kalk,

50 " Kohle.

Auf 100 Th. schwefelsaures Natron variiren die Mengen Kreide von 90,2 bis 121, die der Kohle von 40,3 bis 73, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die von zehn verschiedenen Fabriken angewendeten Verhältnisse zusammengestellt sind:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide	107,7	110	801	97,5	115	121	115	93,6	100	90,2
Kohle	73	50	61,7	55,6	35	46,6	68	40,4	40,3	42,1

Diese Abweichungen von der Leblanc'schen Vorschrift erklären sich durch die verschiedene Reinheit der Materialien. Um das Verhältniss der Kohle richtig abschätzen zu können, müsste man die chemische Zusammensetzung der benutzten Kohle wissen. Einige Fabriken benutzen anthracitische Steinkohlen, welche bis 80 Proc. Koks liefern und sehr wenig (4 bis 5 Proc.) Asche hinterlassen. Andere nehmen Kohlen, welche nur ungefähr 60 Proc. Koks und 10 bis 15, ja selbst 18 Proc. Asche geben. Die Verschiedenheit zweier Kohlensorten kann sich daher auf 20 bis 30 Proc. Kohlenstoff belaufen, wobei die Kohlenwasserstoffe als reducirende Körper ausser Acht gelassen sind. Beachtet man nun das Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und Kreide und nimmt man für reinen Kohlenstoff die Zahl

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 228.

<sup>2)</sup> Scheurer-Kestner, Répertoire de chimie appl. 1862 p. 231; Wittsteins Vierteljahrsschrift 1863, Bd. XII p. 259; Polyt. Centralbi. 1863 p. 1289.

50,7 (bezogen auf das schwefelsaure Natron), so bewegen sich die obigen Verhältnisse zwischen den beiden Grenzen

Die erste Theorie der Sodafabrikation wurde von Dumas 1) aufgestellt. Er nahm an, dass zwischen dem schwefelsauren Natron und dem kohlensauren Kalk eine Wechselzersetzung stattfinde und dass die vorhandene Kohle den gebildeten schwefelsauren Kalk zu Schwefelcalcium reducire. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Schwefelcalcium und kohlensaures Natron nicht gleichzeitig beim Zusammentreffen mit Wasser mit einander existiren könnten, nahm Dumas die Bildung einer unlöslichen Verbindung von Schwefelcalcium und Kalk, 2 CaS, CaO, an, woraus sich die Nothwendigkeit eines Ueberschusses von kohlensaurem Kalk erklärt. Die Reaktion würde hiernach durch folgende Formel auszudrücken sein: 2 (NaO, SO<sub>3</sub>) + 3 (CaO, CO<sub>2</sub>) + 12 C = 2 (NaO, CO<sub>2</sub>) + CaO, 2 CaS + 10 CO + 3 C.

Unger<sup>2</sup>) suchte in einer ausführlicheren Arbeit zu beweisen, dass die Reaktion nicht so einfach sei, wie Dumas glaubt. Er nimmt mit diesem die Bildung eines Calciumoxyulsulfürs an, giebt aber demselben eine andere Zusammensetzung. Sich auf die von H. Rose gemachte Entdeckung eines Bariumoxysulfürs, BaO, 3BaS, und auf die bekannten Analogien zwischen Calcium und Barium stützend, giebt er dem Calciumoxysulfür ebenfalls die Formel CaO, 3 CaS. Wenn diese Verbindung in der rohen Soda angenommen wird, so muss man zu der oben aufgestellten Formel I. greifen, und nach der Dumas'schen Anschauung würde dann die Reaktion folgende sein: 3 (NaO, SO<sub>3</sub>) + 4 (CaO, CO<sub>3</sub>) + 18 C = 3 (NaO, CO<sub>2</sub>) + CaO, 3 CaS + 14 CO + 5 C.

Allein nach Unger ist die Reaktion viel complicirter. Es bildet sich zuerst Schweselnatrium und kaustischer Kalk (indem sich der kohlensaure Kalk in der Hitze zersetzt). Diese beiden Körper reagiren auf einander und wandeln sich in Calciumoxysulfür und kaustisches Natron um; letzteres nimmt die Kohlensäure, welche in den Feuergasen enthalten ist und ausserdem noch durch die Verbrennung der beigemengten Kohle entsteht, aus.

Dumas, Traité de chimie II p. 490, deutsche Ausgabe II p. 493.
 Unger, Annal. der Chemie u. Pharm. LXI p. 129; LXIII p. 104;
 LXVII p. 78; LXXXI p. 289; Dingl. Journ. CLIV p. 45; CXI p. 334.

Später modificirte Unger diese Ansicht und schrieb der Feuchtigkeit der Kohle und dem durch die Verbrennung erzeugten Wasserdampf eine grosse Wichtigkeit zu. Er gründet seine Ansicht auf folgende Thatsachen:

1) Der schwefelsaure Kalk wandelt sich, wenn er in der Glühhitze einem Strome von Wasserstoffgas ausgesetzt wird, in Schwefelcalcium und Wasser um:

$$CaO_{3} SO_{3} + 4 H = CaS + 4 HO.$$

2) Das so gebildete Schwefelcalcium geht bei Rothglühhitze unter der Einwirkung von Wasserdampf in Kalk und Schwefelwasserstoff über:

$$CaS + HO = CaO + HS.$$

Das schwefelsaure Natron wird bei Rothglühhftze durch kohlensauren Kalk theilweise zersetzt.

Hiernach nimmt Unger an, dass bei der Darstellung der rohen Soda ungefähr ein Drittel des schwefelsauren Natrons durch den kohlensauren Kalk in kohlensaures Natron umgewandelt wird; der Rest geht in Schwefelnatrium über. Dieses wirkt auf den kohlensauren Kalk und verwandelt ihn in Schwefelcalcium, welches in Berührung mit Wasserstoff, der durch die Zersetzung des in den Materialien enthaltenen und durch die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gebildeten Wassers entsteht, sich in Oxysulfür verwandelt, indem es ein Viertheil seines Schwefels als Schwefelwasserstoff abgiebt. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem kaustischen Natron oder mit der bereits gebildeten Soda und das daraus entstandene Schwefelnatrium erleidet bei der Gegenwart von kohlensaurem Kalk dieselbe Zersetzung wie oben. Wie man sieht, spielt der Wasserdampf bei dem Processe, wie ihn sich Unger denkt, eine grosse Rolle.

Brown 1) stellt eine viel einfachere Reaktionsformel auf. Nach seiner Ansicht bildet sich erst Schwefelnatrium, welches dann in folgender Weise in kohlensaures Natron übergeht:

NaO, SO<sub>3</sub> + 4 C = NaS + 4 CO 3 NaS + 4 (CaO, CO<sub>2</sub>) = 3 (NaO, CO<sub>2</sub>) + CaO, 3 CaS + CO<sub>2</sub>. Diese Gleichung entspricht der Formel I.

Kynaston<sup>2</sup>) hat sich erst in der neuesten Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt und ist wieder zu anderer Ansicht gekommen. Nach ihm ist die Existenz des Calciumoxysulfürs eine reine Hypothese und kann durch nichts bewiesen werden. Es handelt sich nur darum.

<sup>1)</sup> Brown, Philos. Magazine (3) XXXIV p. 15; Dingl. Journ. CXI p. 343; Journ. f. prakt. Chemie XLVI p. 257.

<sup>2)</sup> Kynaston, The Chemist 1860 p. 371; Répert. de chimie appl. 1861 p. 253; Jahresbericht 1859 p. 152.

zu wissen, ob das Schwefelcalcium in Wasser bei Gegenwart von Kalk weniger löslich ist als sonst, und was, wenn dies wirklich der Fall, der Grund davon ist. Wenn man rohe Soda einige Zeit mit Wasser in Berührung lässt, so wird aller Kalk des sogenannten Calciumoxysulfürs in kohlensauren Kalk verwandelt. Kynaston meint, dass sich in diesem Fall eine unlösliche Verbindung von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk bildet, vorausgesetzt, dass das Schwefelcalcium nicht zersetzt sei. Diese Verbindung soll die Zusammensetzung CaO, COo+ 2 CaS haben. Die Auflösungen der rohen Soda enthalten stets kaustisches Natron, welches nur von der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch den Kalk herrühren kann, den man als einen Bestandtheil des Oxysulfürs betrachtet hat. Die meisten Chemiker haben die Gegenwart von kaustischem Natron in der rohen Soda angenommen. Dasselbe wird aber theilweise oder ganz durch die Verbrennungsgase in Carbonat umgewandelt. Nach Kynaston ist diese Ansicht nicht statthaft; denn wenn man ein Gemenge von kaustischem Natron und kohlensaurem Kalk schmilzt, so bildet sich kohlensaures Natron und kaustischer Diese beiden Körper zersetzen sich gegenseitig im umgekehrten Sinne, wenn sie sich in Lösung befinden. Ferner bilden sich beim Schmelzen von kaustischem Natron und Schwefelcalcium kaustischer Kalk und Schwefelnstrium und diese Reaktion wird ebenfalls unter der Mitwirkung des Wassers umgekehrt. Nun aber ist es nicht wahrscheinlich, dass bei der Bereitung der Soda die Reaktionen in anderer Weise erfolgen sollten. Allerdings kann man beim Sodaprocesse den kohlensauren Kalk durch kaustischen Kalk ersetzen, wie dies auch an mehreren Orten geschieht, allein Kynaston nimmt an, dass in diesem Falle die Kohle eine besondere Wirkung ausübt. Die Schmelzung eines Gemenges von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk bedingt nicht immer mit Nothwendigkeit einer Wechselzersetzung. Bei Gegenwart von Kohle oder von Kohlensäure, welche sich auf Kosten der Kohle bildet, findet im Gegentheil die Zersetzung in Folge der Affinität des kaustischen Natrons zur Kohlensäure statt, wie ja auch das Wasser vom Zink nur in Gegenwart einer Säure Alle Chemiker, welche in der rohen Soda die Existenz zersetzt wird. von kaustischem Natron annehmen, haben in den Auslaugungsrückständen derselben kohlensauren Kalk gefunden. Allein es ist nicht möglich, dass dieses Carbonat der Einwirkung der kaustischen Soda während der Operation des Kochens widerstanden habe. Diese beiden Körper zersetzen sich in concentrirter Lösung wechselsweise.

Nach der Theorie von Dumas kann die rohe Soda kein kaustisches Natron enthalten; denn während der ersten Phase des Processes bildet sich kohlensaures Natron und schwefelsaurer Kalk und letzterer wird durch die Kohle reducirt. Wenn nun in der rohen Soda kein kaustisches Natron vorhanden ist, so kann auch nach Kynaston's Anschauungen kein unlösliches Oxysulfür angenommen werden, weil das Wasser diese Körper in kohlensauren Kalk und kaustisches Natron zersetzt. Die Gegenwart kleiner Mengen von Sulfür in den Laugen der rohen Soda rührt nach Kynaston von kleinen Mengen Calciumbisulfuret CaS<sub>2</sub> oder Calciumsulfhydrat CaS, HS her, welche Körper sich sehr leicht bilden. Zur Vermeidung der Bildung von Schwefelnatrium ist es nöthig, die Bildung dieser Sulfüre zu verhindern.

Was die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze betrifft, welche ebenfalls in den Laugen vorkommen, so entstehen diese durch die Einwirkung der Luft auf die noch warme Soda. In der folgenden Tabelle sind die von verschiedenen Chemikern ausgeführten Analysen der rohen Soda zusammengestellt. (S. die Tabelle S. 239.)

Wir haben gesehen, dass die von Dumas zuerst gemachte Angabe eines unlöslichen Oxysulfuretes nur dazu dienen soll, zu erklären, warum in den Lösungen der rohen Soda keine Wechselzersetzung zwischen dem Schwefelcalcium und dem kohlensauren Natron stattfindet; aber dieses Oxysulfuret ist bis jetzt noch nicht isolirt worden, nur Sterz hat die Formel von Dumas umgeändert, der oben erwähnten Aehnlichkeit mit der entsprechenden Barytverbindung wegen. Scheurer-Kestner sieht keinen Grund ein, warum man die Dumas'sche Formel 2 CaS, CaO verwerfen soll, während man doch die Existenz eines anderen Körpers von der Zusammensetzung 3CaS, CaO annimmt, welcher ja bis jetzt ebenfalls noch nicht isolirt ist. Ferner bedarf man, um die Formel 3 CaS, CaO anzuwenden, der Mischung II, welche sich viel weiter als die Mischung I von den in der Praxis gebräuchlichen Sätzen entfernt.

Kynaston verwirft, indem er sich auf die Zersetzung des kohlensauren Natrons und des Kalks durch Wasser stützt, die Idee eines unlöslichen Oxysulfuretes und nimmt die Bildung eines unlöslichen Körpers von der Formel CaO, CO<sub>2</sub> + 2 CaS an. Dies ist eine neue Hypothese, welche eben so problematisch ist, wie die von der Existenz eines unlöslichen Oxysulfuretes.

Unger lässt den Wasserdampf bei dem Process eine grosse Rolle spielen, aber es muss bemerkt werden, dass es möglich ist, rohe Soda mit vollkommen trockenen Materialien und in einem hermetisch verschlossenen Tiegel, also bei Absehluss aller Verbrennungsgase, darzustellen. Die durch die Flamme erzeugten Gase sind somit zur Bildung der rohen Soda nicht nöthig. Was die Gegenwart der kaustischen Soda in der rohen Soda anbetrifft, so hält sie Scheurer-Kestner aus den von Kynaston gegebenen Gründen für nicht zulässig, und auch deswegen nicht, weil man dann in der Soda das Natron wasser-

					-	_		
	Un	Unger	Brown	Richard-Morphy	Morphy	Kyna- ston	Stobı	Stohmann.
	1.	ø					1	64
Schwefelsaures Natron	1.99	1	1.160	3,64	0.748	0.395	1.54	1.54
Schwefelnatrinm	. 1		1 180		<u> </u>			
			1,100	1			!	
Chlornatrum	2,54	<b>0</b> , <b>4</b>	1,913	0,60	1,308	2,528	1,42	1,75
Kohlensaures Natron	l	١	1	l	1,162	1,182	1	1
Aetznatron (wasserhaltig)	11,12	!	1	25,64	1	1	1	3,17
" (wasserfrei)	. 1	1,6	609.0	. 1	ı	1	ı	. 1
Thonerdenatron	J	. 1	2,350	١	0,392	0,689	ı	1
Kohlensaurer Kalk	12,90	ł	. 1	1	0,857	3,315	3.20	ļ
Basisches Schwefelcalcium = 3 CaS	,							
+ CaO	34,76	40,0	29,172	35,57	1	1	38,98	36,91
Schwefligsaurer Kalk	. 1	. 1	. 1	1	1	2,178	. 1	. 1
Unterschwefligsaurer Kalk	J	1	1	1	1	1,152	1	1
Schwefelcalcium	1	1		1	83,193	28,681	ł	1
Zweifach Schwefelcalcium	1	1	!	1	j	0,435	ı	i
Kalk	1	8,5	6,301	۱.	9,320	9,270	0,33	0,61
Magnesia	1	8,0		!	ļ	0,254	0,10	0,51
Schwefelsaure Magnesia	١	l	8,744	1		ı	1	. 1
Kieselsaure Magnesia	4,74	1	J	98,0	1	1	1	١
Thonerde	1	1,2	i	1	1,020	1,132	0,79	ı
Wasser	2,10	}	0,100	2,17	1	0,219	.	6,71
Eisenoxyd	. 1	ŀ		!	3,020	2,658	1,75	2,40
Schwefeleisen	2,45	1,2	4,917	1,22	l	0,371	. 1	. 1
Kieselsäure	l	5,0	1	1	ı	1	0,89	1,36
Sand	2,02	ł	4,285	0,44	2,259	0,901	2,20	1,16
Kohle	1,59	2,6	7,998	4,28	4,724	7,007	5,32	5,43
Ultramarin	)	ì	0,295	}	-	0,959	- 	!

frei annehmen müsste. Er selbst hat niemals kaustisches Soda- oder Natronhydrat gefunden, denn Alkohol löst nichts daraus auf. Wenn übrigens die mit dem Natron verbundene Kohlensäure einzig und allein aus den Verbrennungsgasen herrührte, müsste ja die bei Abschluss der Verbrennungsgase dargestellte Soda vollkommen kaustisch sein, was aber durch den Versuch nicht bestätigt wird.

Kynaston nimmt die Existenz des Calciumoxysulfuretes nicht an, weil die Lösung der rohen Soda kaustische Soda enthält und weil diese nur von der Einwirkung des Kalks auf kohlensaures Natron herrühren kann. Die folgenden Versuche dienen dieser Ansicht zur Stütze, aber sie zeigen, dass in dem Maasse, als sich das kaustische Natron bildet, gleichzeitig Schwefelnatrium entsteht, wenn die Lösung mit dem Rückstande einige Zeit in Berührung bleibt.

Lösungen von reinem kohlensauren Natron von verschiedener Concentration wurden mit frischen Sodarückständen, welche noch nicht mit der Luft in Berührung gewesen waren, gemengt. Jeden Tag wurde dann sowohl das kaustische Natron, wie auch das Schwefelnatrium bestimmt, um den Process der Zersetzung verfolgen zu können. Die Zahlen der ersten Rubrik geben die Mengen des Aetznatrons in Bezug auf 100 Th. kohlensaures Natron an; die Zahlen der zweiten Columne haben nur einen relativen Werth: sie drücken die Theilungen einer Bürette aus, welche eine titrirte Sodalösung enthielt:

Flüssigkeit von 50 B.		Flüssigkeit von 10° B.		Flüssigkeit von 15° B.		Flüssigkeit von 20° B.	
Aetznutron	Schweselnatrium	Aetznatron	Schwefelnatrium	Aetznatron	Schwefelnatrium	Aetznatron	Schwefelnatrium
9	44	14	90	20	67	' <b>2</b> 1	59
11	69	12	136	13	147	23	120
20	74	13	171	13	206	20	102
11	108	18	285	<b>5</b>	275	9	200
3	115	5	370	0	320	5	310
0,2	165	0	675	0	630	Ö	404

Der Versuch dauerte 7 Tage. Die ersten Analysen wurden nach 24 Stunden ausgeführt.

Wenn ein Calciumoxysulfuret vorhanden war, oder, mit anderen Worten, wenn der Kalk mit Schwefelcalcium chemisch verbunden ware, so müsste ia Folge der langsamen Zersetzung dieses Oxysulfürs das Schwefelnatrium proportional mit dem kaustischen Natron zunehmen, während die Tabelle das Gegentheil ausweist. Die Zersetzung des kohlensauren Natrons durch den Kalk tritt sofort ein; das Schwefelnatrium bildet sich zugleich mit dem Aetznatron, aber in verschiedenen Verhaltnissen. Man sieht übrigens, dass die Zersetzung des kohlensauren Natrons durch den Kalk in concentrirteren Flüssigkeiten schneller erfolgt, als in wenig concentrirteren. Für die drei ersteren Tage betrug die Menge des entstandenen Schwefelnatriums, auf 100 Th. Aetznatron bezogen:

Tag	Flüssigkeit von 5º B.	Flüssigkeit von 10° B.	Flüssigkeit von 15° B.	Flüssigkeit von 20° B.
1.	489	642	335	280
2	627	1133	1130	521
3	870	1316	1584	810

Vom dritten Tage an nimmt die Kausticität wieder ab, weil ein Zeitpunkt eintritt, wo die Flüssigkeit nur noch kaustisches Natron und Schwefelnatrium, kein kohlensaures Natron mehr enthält. Das ätzende Natron reagirt seinerseits auf das Schwefelcalcium und verwandelt sich in Schwefelnatrium, so dass nach einer gewissen Zeit nicht nur alles kohlensaure, sondern auch das anfänglich entstandene Aetznatron verschwunden ist, und man eine Lösung von reinem Schwefelnatrium vor sich hat, vorausgesetzt, dass zu dem Versuch ein Ueberschuss von Sodarückstand genommen worden war.

Hieraus folgt die gänzliche Abwesenheit einer Verbindung von Kalk und Schwefelcalcium, denn sonst müssten Kausticität und Schwefelung der Flüssigkeiten gleichmässig zunehmen. Kynaston ist zu demselben Resultate gelangt, indem er blos die Kausticität der Lösungen berücksichtigte; er nimmt dagegen eine unlösliche Verbindung von kohlensaurem Kalk und Schwefelcalcium an, die indessen auch nur zu den Hypothesen gehört; aber die obigen Versuche beweisen, dass die Anwesenheit einer solchen Verbindung in der rohen Soda gar nicht nöthig ist, um die des Schwefelnatriums in den Flüssigkeiten zu erklären. Ferner sieht man, wie wichtig es ist, die Auslaugung der rohen Soda so schnell als möglich zu bewerkstelligen.

Mohr 1) hat eine solche rohe Sodalauge aus einer deutschen Fabrik untersucht; dieselbe war vollständig gesättigt, hatte ein specifisches Gewicht von 1,25 und enthielt auch Schwefelsaure, Cyan, Chlor,

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 153.

Wagner, Jahresber. IX.

Thonerde, Schwefel, unterschweflige Säure und Kieselerde. Ist halt an festen Materien betrug 24,98 Proc. und 100 Gewichsch desselben hatten folgende Zusammensetzung:

71,25 kohlensaures Natron,
24,50 ätzendes Natron,
1,85 Chlornstrium,
0,10 schwefligsaures Natron,
0,37 unterschwefligsaures Natron,
0,23 Schwefelnatrium,
0,09 Cyannatrium,
1,51 Thonerde,
0,17 Kieselerde,
Spuren von Schwefeleisen.

100.07

Rückstände von der Auslaugung der rohen Soda haben Bren und Unger analysirt; sie fanden:

	Brown	Unger
Kohlensauren Kalk	24,22	19,56
Bas. Schwefelcalcium	21,36	32,80
Schwefelsauren Kalk	4,28	
Schwefligsauren Kalk		3,69
Unterschwefligsauren Kalk	Spuren	4,12
Kalkhydrat	5,56	10,69
Zweifach Schwefelcalcium	3,58	4,67
Einfach Schwefelcalcium	8,53	3,25
Einfach Schwefelnatrium	<del>-</del>	1,78
Kohlensaures Natron	1,31	_
Eisenoxyd	5,71	3,70
Kieselsaure Magnesia	5,98	6,91
Kohle	12,70	2,60
Sand	5,74	3,09
Wasser	2,10	3,45
	_	1.

Die Anwesenheit eines Ueberschusses von Aetzkalk in der wrückständen erklärt sich durch die Reaktion zwischen der Flüsse und diesen Rückständen. Uebrigens weiss man ja, dass es unset ist, mit concentrirter Flüssigkeit Aetznatron zu erzielen; mit sich daher nicht wundern, dass der grösste Theil des kohlensametrons der Einwirkung des kaustischen Kalks entgangen ist. Meb schon lange beobachtet, dass die Ausbeute an kohlensauren ist der in Arbeit genommenen Menge schwefelsauren Natrons nick spricht und theils von der Beschaffenheit der übrigen Rohmstruktheils von der Temperatur der Schmelzung abhängt. Wenn jeter an Kieselerde und Thonerde sind, so bilden sich schwerlöslick vate, welche also beim Auslaugen in dem Rückstande verbleiben.

A. Stromeyer 1) hat gezeigt, dass, wenn die Schmehne

<sup>1)</sup> Stromeyer, Annal. der Chem. u. Pharm. CVII p. 121: Juice bericht 1858 p. 107.

Soda bei zu hoher Temperatur geschieht, ein Theil derselben reducirt und verflüchtigt wird; dieser Verlust kann bis zu 3 Proc. des in Arbeit genommenen schwefelsauren Natrons steigen.

Faset man nun alle im Vorstehenden erörterten Thatsachen zusammen, so erscheint dem Verf, die Unger'sche Theorie nicht annehmbar, weil sie die Mitwirkung der Verbrennungsgase nothwendig macht, während der Versuch das Gegentheil beweist. Die Gegenwart des Aetzpatrons in der rohen Soda hält er ebenfalls für unmöglich. die Existenz unlöslicher Verbindungen von Schwefelcalcium und Kalk oder Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk anlangt, so steht sie mit den Thatsachen im Widerspruche, wenigstens was die erstere Verbindung betrifft. Die letztere ist noch niemals isolirt worden, allein es ist dies die einzige Hypothese, welche für jetzt Rechenschaft von den beobachteten Vorgängen giebt. Man müsste, um diesen Punkt aufzuklären, die Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Natron auf reines Schwefelcalcium und dann auf Schwefelcalcium, welches vorher mit Aetzkalk gemengt und dann zur Rothglühhitze erhitzt worden war, studiren. - Eine Thatsache kommt der von Dumas aufgestellten Hypothese zu Hülfe, nach welcher der kohlensaure Kalk durch das schwefelsaure Natron zersetzt und erst der entstandene schwefelsaure Kalk reducirt wird; in der rohen Soda finden sich nämlich nicht selten weisse kalkige Massen, die theilweise der Reaktion sich entzogen und aus Schwefelcalcium und Aetzkalk bestehen.

Auch W. Gossage 1) theilt seine Ansichten über die Theorie der Sodafabrikation mit. Derselbe bezweifelt nicht nur die Existenz des Calciumoxysulfuretes 2 CaS + CaO, sondern hält auch das Einfachschwefelcalcium (CaS) für unlöslich in Wasser; er stützt seine Ansicht darauf, dass es ihm nicht gelungen ist, in den Auslaugungsrückständen der rohen Soda das Calciumoxysulfuret nachzuweisen, dass er vielmehr diese Rückstände zumeist als Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk erkannt hat. Wenn die rohe Soda mit vielem Wasser ausgelaugt wurde, demnach eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron entstand, so fand sich der gesammte Aetzkalk in kohlensauren Kalk umgewandelt vor. Der kohlensaure Kalk entsteht bei dem Auslaugen mit Wasser durch Umsetzung aus dem vorhandenen Aetzkalk und kohlensauren Natron; denn dass das hierbei auftretende Aetznatron nicht fertig gebildet schon in der Rohsoda enthalten ist, ergiebt sich nach dem Verf. daraus, dass man dasselbe durch Behandeln der rohen Soda mit Alkohol nicht ausziehen kann Würde nun wirklich die Unlöslichkeit des Schwefelcalciums

<sup>1)</sup> W. Gossage, Chemical News, Nov. 1862 p. 269; Dingl. Journ. CLXVIII p. 235; Polyt. Centralbl. 1863 p. 349.

nur durch eine Verbindung desselben mit Aetzkalk bewirkt werden, so müsste doch das erstere bei der Umwandlung des letzteren in kohlensauren Kalk in Freiheit gesetzt werden und sich sodann lösen und mit dem kohlensauren Natron in kohlensauren Kalk und Schwefelnatrium umsetzen. Dass diese Umsetzung nicht geschieht, rührt nach dem Verf., wie erwähnt, von der Unlöslichkeit des Einfachschwefelcalciums her. Derselbe erhielt beim Glühen von Gyps mit Kohle bei möglichstem Abschluss der Luft unlösliches Schwefelcalcium; bei Einwirkung der Luft bildeten sich daneben höhere Schwefelungsstufen, die sich mit Wasser ausziehen liessen. Das Einfachschwefelcalcium setzte sich, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zusammen gebracht, mit demselben nicht in Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk um.

Hiernach wäre zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons auf je 1 Aequivalent desselben auch nur 1 Aeq. kohlensaurer Kalk nothwendig; indessen wird nach dem Verf. durch einen Ueberschuss an Kalk nicht nur der Vortheil einer lebhafteren und vollständigeren Reaktion wegen der vermehrten Berührungspunkte erreicht, sondern auch der Nachtheil möglichst verhütet, welcher aus der Bildung der löslichen und die Entstehung von Schwefelnatrium bedingenden Polysulfurete des Calciums hervorgeht.

Der Verf. giebt schliesslich folgendes Schema für den Vorgang bei der Bereitung der Rohsoda an:

Glaubersalz	$2 \text{ Na O}, 80_3 = 142$
Kohlensaurer Kalk	$3 \text{ Ca O, CO}_{\bullet} = 150$
Kohle	9 C = 54
	346
ge	ben
Kohlensaur. Natron	2 NaO, CO <sub>2</sub> = 106
Schwefelcalcium	2  Ca S = 72
Aetzkalk	Ca O = 28
Kohlenoxyd	10  CO = 140
	346

H. Hestelle 1) bestimmt das Schwefelnatrium in der rohen Soda auf folgende Weise, welche auf der Unlöslichkeit des Schwefelsilbers und der Löslichkeit aller übrigen Silberverbindungen in Ammoniak beruht. Man bereitet eine Normallösung von ammoniakalischem Silbernitrat, indem man 27,69 Grm. Feinsilber in reiner Salpetersäure löst, der Flüssigkeit 250 Kubikcent. Ammoniak hinzu-

<sup>1)</sup> Lestelle, Annal. de Chimie et de Phys. (3) LXVI p. 172; Compt. rend. LV p. 739; Bullet, de la société d'encouragement 1862 p. 686; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 140; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVI p. 445; Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 94; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 37; Chem. Centralbl. 1863 p. 192.

fügt und mit Wasser so verdünnt, dass das Volumen der ganzen Flüs-Jeder Kubikcent, dieser Lösung entspricht igkeit 1 Liter beträgt. 10 Milligrm. Schwefelnatrium. Darauf löst man die zu analysirende Substanz in Wasser, versetzt sie mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und fügt tropfenweise mittels einer in Zehntel-Kubikcent, getheilten Bürette die ammoniakalische Silberlösung hinzu, welche einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber bewirkt. Wenn man dem Ende der Reaktion nahe kommt, filtrirt man und versetzt das Filtrat von Neuem mit der Silberlosung, bis nach wiederholter Filtration ein Tropfen des Filtrats nur noch eine leichte Trübung erleidet. geringer Menge von Sulfür muss man eine verdünntere Silberlösung herstellen, von welcher jeder Kubikcent. 5 Milligrm. Sulfür entspricht. Der Verf. beendigt auf diese Weise eine Analyse im Laufe von etwa 10 Minuten. Er hat nachgewiesen, dass eine gut fabricirte Soda immer 0,10 bis 1,15 Proc. Schwefelnatrium enthält, während nicht regelrecht dargestellte Produkte, welche zu lange der Einwirkung des Feuers ausgesetzt waren, 4,5, selbst 6 Proc. davon enthalten.

J. W. Kynaston 1) macht vorstehender Methode den Vorwurf, dass sie bei dem nie fehlenden Gebalte der Rohsoda an Sulfiten und Hyposulfiten keine zuverlässigen Resultate geben könne, weil auch diese Salze mit ammoniakalischer Silberlösung sich nach folgenden Gleichungen umsetzen:

Fresenius<sup>2</sup>) hat das Ungegründete dieser Einwürfe nachgewiesen und gezeigt, dass die Silberlösung von dem Schwefelnatrium zersetzt wird, ehe die Sulfite und Hyposulfite auf das Silber zu wirken Gelegenheit haben.

A. Scheurer-Kestner<sup>3</sup>) bestimmt die löslichen Schwefelm et alle in der Rohsoda auf die Weise, dass die verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Rohsoda mit Chamaeleon titrirt wird. Diese Methode, welche zwar nicht nur die Schwefelmetalle, sondern auch zugleich die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels oxydirt, ist einfach, schnell ausführbar und liefert für die Praxis genügend genaue Resultate.

<sup>1)</sup> J. W. Kynaston, Chemical News 1863 p. 12; vergleiche Jahresbericht 1859 p. 158, wo Kynaston sein Verfahren bei der Analyse der Sodarückstände beschreibt.

<sup>2)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 94.

<sup>3)</sup> A. Scheurer-Kestner, Répert. de chimie appl. 1863 p. 19; Polyt. Centralbl. 1863 p. 553; Dingl. Journ. CLXXI p. 154.

P. Ward<sup>1</sup>) sucht die Rückstände der Sodafabrikation dadurch zu verwerthen, dass er sie zur Darstellung einer Doppelverbindung von Schwefelnatrium und Schwefelcalcium verwendet. Dieses Doppelaulfür ist in Wasser löslich und kann in einzelnen Fällen die Soda ersetzen. Man mengt zu dem Zweck 144 Th. rohes schwefelsaures Natron und 120 bis 130 Th. trockne Rückstände (bei den feuchten, direkt aus den Auslaugekästen kommenden, muss der Wassergehalt in Rechnung gebracht werden) und unterwirft sie in Retorten 12 bis 16 Stunden lang einer Rothglühhitze. Das dabei entweichende Kohlenoxydgas wird in die Feuerung geleitet und mit verbrannt. Das Produkt wird hierauf, um es vor der Einwirkung der Luft zu schützen, in Tonnen gepackt und gut verschlossen. Man kann auch zur Herstellung eines reineren Materials das rohe Produkt in Wasser lösen. die Lösung von dem Ungelösten abgiessen und sodann eindampfen, bis Will man das Produkt direkt durch Glüsie beim Erkalten erstarrt. hen von Gyps, Glaubersalz, Kalk und Kohle herstellen (die Sodaruckstände bilden jedoch ein bequemeres Material), so mischt man 136 Th. Gyps, 28 Th. Kalk, 24 Th. Koks und 144 Th. robes schwefelsaure-Natron oder 186 Th. Gyps, 144 Th. schwefelsaures Natron und 26 Th. Kohle zusammen. Das Glüben der Mischung kann auch in einem gewöhnlichen Sodaosen geschehen; man bringt das schweselsaure Natron zum Schmelzen, fügt die Rückstände hinzu, rührt gut durch einander, bedeckt mit einer Schicht von Kokspulver und erhitzt so lange, bis keine Kohlensäureflämmchen mehr entweichen. des Umrührens muss durch ein Register die Luft abgeschlossen werden können.

Fr. Liesching<sup>2</sup>) (in Stuttgart) schlägt vor, die Rückstände als Gegenmittel gegen die Trauben - und Kartoffelkrankheit zu verwenden.

Nach den Angaben von Chandelon<sup>3</sup>), welcher statistische Zusammenstellungen der Herren Hutchinson, Deacon und Gamble benutzte, war der Umfang der chemischen Industrie Englands im Jahre 1862 folgender:

Werth der erzeugten Produkte 2,500,000 Pfd. Sterling (= 30 Millionen Gulden südd. Währ.):

<sup>1)</sup> P. Ward, Technologiste, 1863 Juillet p. 518; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1449.

<sup>2)</sup> Fr. Liesching, Württemb. Gewerbebl. 1863 Nr. 25; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1242.

<sup>3)</sup> Chandelon's Bericht über die chemischen Produkte in London 1862, im Auszuge im Moniteur scientif. 1864 p. 14 (mitgetheilt von E. Kopp).

	_
No.h	etatta.
Kon	alung

Salz	254,600	Tonnen
Steinkohle	961,000	,,
Kalkstein und Kalk (gebr.)	280,000	,,
Pyrite	264,000	79
Chilesalpeter	8,800	99
Braunstein	33,000	,,
Holz zu den Fässern	33,000	**
	1 924 000	Tonne

1,834,000 Tonnen

#### Kapital für die Fabrikation.

Grund und Boden	235,000	Pfd.	Sterl.
Apparate und Gebäude	950,000		,,
Umlaufendes Kapital	825,000	*	**
	2,010,000	Pfd.	Sterl.

Für Unterhaltung und Reparatur 135,500 , , , Die Handarbeit, mit Ausnahme des Transports, zerfällt in folgender Weise:

	Anzahl der Arbeiter.	Arbeiter- bevölke- rung.	Jährlicher Lohn
Direkte Fabrikation	10,600	53,000	549,500 Pfd. Sterl.
Gewinnung der Steinkohle	3,100	15,500	112,340 , ,
" des Salzes	420	2,100	16,880 " "
" der Kalksteine	660	3,300	25,740 " "
" der Kiese	4,030	20,150	157,150 " "
Büttnerarbeit	330	1,650	10,140 " "
_	19,140	95,700	871,750 Pfd. Sterl.

Statistica über Sodafabrikation in England 1). In Grossbritannien giebt es gegenwärtig etwa 50 Sodafabriken, worin jährlich produurt werden:

Soda	3,120,000	Centner
Krystallisirte Soda	2,080,000	77
Doppelt kohlens. Natron	260,000	

Der Werth dieser Produkte übersteigt 2 Millionen Pfd. Sterl. und über 10,000 Arbeiter finden dabei ihre Beschäftigung. Die Vertheilung der Sodafabrikation in geographischer Hinsicht ist nach J. Williamson<sup>2</sup>) folgende:

Newcastle-upon-Tyne	49,6 Proc.
Lancashire	21,4 "
Glasgow und Umgebung	15,2 "
Wales, Irland u. Süd-West-England	8,2 "
Mittel-England	5,6 "
	100.0 Proc.

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Ausstellung in London 1862; Berlin 1863 p. 561.

<sup>2)</sup> J. Williamson, Practical Mechanic's Journal IX p. 444.

C. Schrader 1) beschreibt Verbesserungen in der Fabrikation von Glaubersalz und Salzsäure?). Bei der Ausbreitung der Sodafabrikation fand sich bald, dass es hauptsächlich auch auf die Darstellung von möglichst chlornatrium- und säurefreiem Glaubersalze oder Sulfate ankomme. Die Umwandelung des Kochsalzes in Glaubersalz, scheinbar so einfach, ist im Grossen mit Schwierigkeiten behaftet, weil nicht nur die vollständige Zersetzung des Kochsalzes, sondern auch die Verdichtung der Salzsäuredämpfe ins Auge zu fassen ist. Einer der Hauptpunkte, welcher bei der Construktion von Sulfatöfen zu berücksichtigen war, lag in dem Umstande, dass die Mischung der Schwefelsaure und des Kochsalzes behufs einer vollkommenen Einwirkung der Stoffe auf einander allmälig einer immer intensiver werdenden Wärme ausgesetzt werden muss. Unterlässt man diese Vorsicht, so erhält man stets ein sehr kochsalzhaltiges Produkt, welches, wenn die Mischung zuvörderst in einer eisernen Mischungsschale gemacht ist, auch noch durch ansehnliche Mengen Eisenoxyd verunreinigt sein kann. Findet nämlich in der Mischungsschale eine hohe Temperatur statt, so werden Theile des Kochsalzes der Einwirkung der Schwefelsäure dadurch entzogen, dass diese sofort mit einer Kruste von gebildetem schwefelsauren Natron überzogen werden. durch überschüssig gewordene Schwefelsäure wirkt auf das Eisen der Mischungsschale, es bildet sich zunächst schwefelsaures Eisenoxydul, und dieses kann nun je nach der weiteren Leitung des Processes in folgender Weise auf die Verunreinigung des Sulfates und der als Nebenprodukt auftretenden Salzsäure influiren. Besitzt die Mischungsschale eine genügend hohe Temperatur, so kann das gebildete schwefelsaure Eisenoxydul schon in derselben in der Art zersetzt werden, dass es in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. falls wird dasselbe bei der späteren Bearbeitung der Massen behufs ihrer Calcination mit dem noch vorhandenen Kochsalz einer Hitze ansgesetzt, durch welche das schwefelsaure Eisenoxydul ebenfalls in Eisenoxyd übergeführt wird; es wird diese Substanz hierbei zugleich zum Motor des alsdann in der Salzsaure sich findenden Chlors. Eisenoxyd roth gefärbten Sulfate sind daher stets sehr kochsalzhaltig und in Folge des Gehalts an diesem Körper im Ofen geschmolzen. Der Verf. fand so unter Anderem in einem derartigen durch Eisenoxyd roth gefarbten Stück geschmolzen gewesenen Sulfats über 12,5 Proc. Kochsalz, während die ungefärbten Stücke derselben Mischung nur

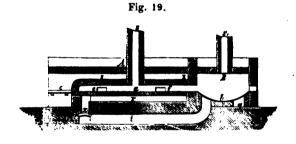
<sup>1)</sup> C. Schrader, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure VI p. 435; Dingl. Journ. CLXX p. 183; Polyt. Centralbl. 1863 p. 874; Chem. Centralbl. 1863 p. 193.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1857 p. 90.

2.5 Proc. Chlornatrium enthielten. Wie schon aus dem Vorstehenden hervorgeht, wird nicht behauptet, dass jedes sehr kochsalzhaltige Sulfat auch eisenoxydhaltig sein muss, da ja selbst bei der nothwendigen Temperatur-Regulirung des Ofens durch andere Umstände, wie eine fehlerhafte Mischung etc., ein grosser Kochsalzgehalt im Sulfat bedingt werden kann.

Zur Vermeidung des erwähnten Uebelstandes sind daher die neueren Sulfatöfen der Art construirt, dass die Zersetzung des Kochsalzes in denselben gleichsam in drei Operationen so geschieht, dass stets kochsalzärmere Massen einer zunehmend höheren Temperatur ausgesetzt werden. Obgleich nun diese Oefen durch mannigfache Skizzen wenigstens theilweise bekannt sind, so führt sie der Verf. doch in der Kürze an.

Ein nach dem genannten Princip eingerichteter, hier und da noch üblicher Ofen ist aus Fig. 19 und 20 im vertikalen Längen- und Querschnitt zu ersehen. An dem Flammofen A befindet sich die in einem gewölbten Raume B vorhandene Zersetzungsschale b, welche gewöhnlich aus Gusseisen und nur dann aus Blei gefertigt wird, wenn



ein völlig eisenfreies Sulfat für die Glasfabrikation erzielt werden soll. Die Feuerung befindet sich auf dem Rost c; die Feuerluft streicht über das Pflaster des Ofens a, theilt sich am Ende desselben und fällt in

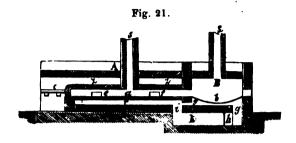
den Kanal i. In diesem kann das Feuer nun der Art geleitet werden, dass es entweder die Zersetzungsschale gar nicht berithrt und durch den Kanal k nach dem zum Schornstein führenden Kanal h geleitet wird, die Schale b sich also gleichsam in einem Luftbade befindet, oder es kann auch theilweise durch gg nach h geleitet wer-Die zur Mischung nothwendigen Mengen von Kochsalz und Schwefelsäure werden in die Schale b

Fig. 20.



gleichzeitig eingebracht. Die durchgerührte Masse bleibt so lange in der Schale, bis sie breiig geworden, so dass sie sich leicht nach dem ersten Theil des Calcinirofens f überschieben lässt. Während dieser Zeit wird das Feuer der Art geleitet, dass es durch den Kanal k nach dem zum Schornstein führenden Kanal h geht: während des Ueberschiebens öffnet man dann den Schieber und lässt das Feuer theilweise durch a nach h ziehen. Bevor nun die Portion aus der Zersetzungsschale nach dem Calcinirofen f gelangt, hat man Sorge getragen, die von der letzten Arbeit herrührende Mischung von f nach e zu bringen, und hat zuvor die in e fertig gewordene Portion beraus gezogen. Aus der Pfanne in den ersten Calcinirraum gelangt, stellt das Sulfat eine feuchte zusammenbackende Masse dar, welche in diesem Stadium nur noch wenig freie Schwefelsäure enthalten darf. Sie wird hier gut durchgearbeitet und möglichst zerkleinert, um alsdann in der Abtheilung e des Ofens die letzte Calcination zu empfan-Es ist klar, dass bei dieser Anordnung des Ofens nur das aus der Schale b entweichende Salzsäuregas condensirbar ist, während das aus dem Calcinirraum entweichende, welches gegen 1/2 der ganzen Menge beträgt, durch den Schornstein entfernt wird.

Das hier besprochene System wird verschiedentlich modificirt an-So findet man diese Oefen der Art gebaut, dass die Zersetzungsschale nicht hinter, sondern über dem Calcinirbette sich befindet. Derartige Etagenöfen hatte der Verf. Gelegenheit zu Ringkuhl (bei Cassel) in Thätigkeit zu sehen. Auch trifft man, wenn gleich sehr selten, noch Oefen, bei denen die Zersetzungsschale ein eigenes Feuer hat: diese Construktion ist durchaus zu verwerfen. Der bei dem vorstehend beschriebenen Ofen erwähnte Uebelstand des Verlustes eines Theiles der erzielten Salzsäure und der Schaden, welcher durch dieselbe in der Umgegend derartiger Fabriken erzeugt wird, führte zu der Construktion der Muffelöfen. Dieselben wurden, so viel dem Verf. bekannt, zuerst von dem englischen Ingenieur Gamth erbaut und fanden bald allgemeine Verbreitung. In Belgien ist sogar ihre Anwendung gesetzlich festgestellt worden. Es unterscheiden sich diese Oefen von den oben angeführten dadurch, dass der Calcinirraum von dem Feuer durch ein Gewölbe getrennt ist. Aus Fig. 21 und 22 ist ein solcher Ofen zu ersehen. Das Feuer wird von dem Roste c zwischen dem Gewölbe durch den Kanal zz über den Calcinirraum geführt, theilt sich am Ende desselben und fällt unter das Calcinirbett. circulirt es in den Zügen 1 und 2 und 3 und 4, um sich in dem Kanal i zu vereinigen, und, wie in dem vorhergehenden Ofen, durch den Kanal k und q nach dem zum Schornstein führenden Kanal k zu gelangen. Die im Calcinirbett entweichende Salzsäure wird durch den Abzug s nach den Condensatoren geleitet. Auch diese Oefen findet man vielfältig in ihrer Ausführung modificirt. Der Verf. erwähnt hier eine der gebräuchlichsten; dieselbe ist aus Fig. 23 und 24 ersichtlich.



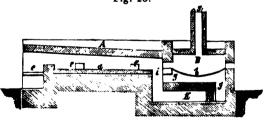
diesem Ofen lässt man das Feuer nicht unter dem Calcinirraum circuliren, um es dann in i wieder zu vereinigen, sondern man theilt das

Feuer unter dem Calcinirraum durch sieben oder mehr Füchse (Fig. 24) und lässt es dann nicht den Weg unter denselben wieder zurücklegen, sondern vereinigt es durch die Kanäle z, um es durch den Kanal i in der ganzen Länge des Ofens vorzuführen und so abgekuhlt die Zersetzungspfanne b umkreisen zu Der chemischen Nachtheile dieses Ofens wird der Verf. weiter unten bei der





Fig. 23.



Salzsäure gedenken; was die Construktion anbalangt, so hebt er die Unbequemlichkeit der Reinigung der engen Züge im Kanal r hervor und die des Kanals i, eines langen, tief liegenden, unter dem Ofen sich hinziehenden Kanals, der jedenfalls nicht zur Vereinfachung der Construktion beiträgt.

Was die Grösse dieser Oefen anbelangt,

Fig. 24.



so sind die dem Verf. bekannten von derartigen Dimensionen, dass in ihnen per Tag 50 Ctr. Kochsalz zersetzt werden können. Diese Menge wird gewöhnlich in 10 Portionen à 5 Ctr., stellenweise auch in 8 Portionen à 6 Ctr., verarbeitet. Zur Zersetzung bedient man sich einer Schwefelsäure von 600 B. Die Theorie erfordert auf 500 Chlornatrium 510,7 Schwefelsäure von 600 B. Da man nun in der Praxis nur ein Kochsalz von 92 bis 95 Proc. Chlornatrium zur Verarbeitung erhält und man ausserdem einen Ueberschuss von 2 bis 3 Proc. Chlornatrium im fertigen Sulfat haben muss (der Verf. wird in einem späteren Artikel über die Fabrikation der Soda hierauf zurückkommen), so sind nach diesen Daten die Mischungsverhältnisse zu reguliren. Man erzielt aus 100 Theilen Kochsalz à 95 Proc. 114 Theile Sulfat à 2 bis 8 Proc. Na Cl. Theoretisch werden aus 100 Theilen Chlorostrinm 121,5 Theile calcinirtes schwefelsaures Natron erhalten.

Der Verf. erwähnt hierbei, dass viele Sodafabriken von den betreffenden Salinen gezwungen werden, den von diesen erzeugten Pfannenstein zu verarbeiten. Derartige Produkte sind äusserst verschieden zusammengesetzt, enthalten meistentheils 84 bis 87 Proc. Chlornatrium. Behufs ihrer Zersetzung müssen dieselben indessen gemahlen werden und verarbeiten sich in der Regel sehr schwer. Sie müssen daher nach Maassgabe ihrer Beschaffenheit mit Kochsalz gemengt werden. Behufs der Sodafabrikation sind diese Sulfate von dem Nachtheil, dass man ein an Natron ärmeres Salz zum Verschmelzen erhält.

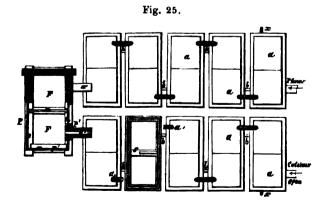
Aufs engste mit der Fabrikation des Sulfats ist die der Salzsäure verbunden. Diese Säure hat in neuester Zeit neben den schon früher gebräuchlichen Verwendungen zur Fabrikation von zweifach-kohlensaurem Natron, Chlorkalk, chlorsaurem Kali noch eine weitere Anwendung behufs der Extraction von Kupfererzen, in der Bleicherei als Ersatz für die Schwefelsäure und zur Ueberführung des rechtsdrehenden Zuckers in den linksdrehenden bei der Verarbeitung von Rübenmelassen auf Spiritus gefunden. Eine der wichtigsten Consuntionen der Salzsäure ist indessen die in der Runkelrübenzuckerfabrikation, nachdem eine rationelle Behandlung der Knochenkohle immer mehr in dieser Fabrikation Eingang gefunden hat. Man kann den Salzsäureverbrauch einer gut geleiteten Rübenzuckerfabrik, die 180,000 Centner per Campagne verarbeitet, auf mindestens 400 bis 500 Ballons veranschlagen 1). Zu den hier angeführten Verwendungen

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann führt in seinem Ausstellungsberichte (Reports etc. p. 34) unter den Anwendungen der Salzsäure im Grossen die in der Baumwollindustrie an; der Bleicher nämlich verwendet grosse Mengen von Salzsäure zur Zersetzung der Kalkseife, die sich beim Beuchen der mit Fettsubstanz imprägnirten Baumwollzeuge mit Kalk bildet.

der Salzsäure kommen noch ausser deren vielfältigem Gebrauch in der kleineren Industrie die ausgedehnte, durch A. Rose eingeführte und jetzt allgemein angenommene Benutzung derselben zur Darstellung von Superphosphat. Aus dem Vorangehenden ist leicht der Schluss zu ziehen, dass die sonst den Sodafabriken zur Last fallende Salzsäure jetzt in den meisten Fällen wohl ein begehrter und gut Absatz findender Artikel geworden ist.

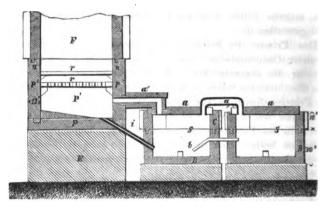
Das Princip der Salzsäurefabrikation ist das bei allen richtig construirten Condensationsanlagen in Anwendung gekommene, nämlich immer nur die concentrirtesten Flüssigkeiten mit der grössten Menge des zu absorbirenden Gases in Berührung zu bringen. Zur Ausführung dieses Princips dienen im Wesentlichen zwei Construktionen, welche je nach lokalen und anderen Verhältnissen in den verschiedensten Modificationen in den Fabriken angetroffen werden. Es lassen sich diese Anlagen am besten nach dem Material, aus dem sie gefertigt sind, unterscheiden, nämlich Condensationsapparate aus Sandstein und solche aus Thon.

Die Sandsteinapparate bestehen aus Trögen, wie solche im Horizontaldurchschnitt und in der Oberansicht entworfen sind. Diese Kästen können aus einem Sandsteinblock gearbeitet und alsdann nur durch einen Deckel geschlossen oder sie können in der Art construirt werden, wie aus Fig. 25 bis 28 zu ersehen ist. Auf dem aus einem Stück gearbeiteten, etwa 2,5 Fuss hohen Troge B ist ein 1,5 Fuss hoher Aufsatz C angebracht. Derselbe besteht aus vier Stücken und ist jedes derselben durch Falze in die im Kasten befindlichen Nuten



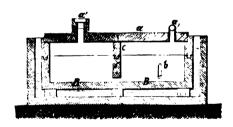
eingelassen. In ähnlicher Weise sind diese vier Stücke wieder unter einander verbunden. In diesen Aufsätzen können sich auch die Gaszuleitungsröhren, wie Fig. 28 zeigt, befinden. Im Innern dieser Kästen kann man eine Scheidewand sanbringen, so dass das Gas gezwungen

Fig. 26.



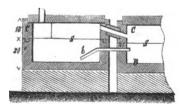
wird, einen möglichst langen Weg zurückzulegen. Die Kästen werden nun der Art angeordnet, dass jeder zu einer Batterie gehörige gegen

Fig. 27.



3 Zoll tiefer als der vorangehende aufgestellt wird, so dass die sich in denselben condensirende Säure durch die Glasüberläufer b,b.. von den

Fig. 28.



hintersten Kästen nach den vordersten fliessen kann. Die Gaszuleitung kann entweder wie in Fig. 28 erzielt oder durch in die Deckel der Tröge eingelassene Thonröhren (s. a', a'.. Fig. 25, 26, 27) bewirkt werden. Letzteres ist insofern praktischer, als durch die über den Kästen

liegenden Thonröhren eine bessere Abkühlung der Gase erfolgt. In einigen Etablissements sucht man diese auch noch dadurch zu erzielen, dass man die Tröge in aus Sandstein construirte Wasserreservoirs stellt. Eine derartige Vorrichtung ist aus Fig. 27 zu ersehen.

Was die weitere Anordnung des Apparates anbelangt, so wird derselbe der Art aufgestellt, dass das aus der Zersetzungspfanne und das aus dem Calcinirraum des Sulfatfeuers erzielte Salzsäuregas getrennt in für sich abgeschlossenen Batterien condensirt werden. man verstärkt wol auch die aus dem Calcinirraum erhaltene Säure durch Gas der Pfanne der Art, dass letzteres hierdurch in feiner Weise mit den Dämpfen des Calcinirraumes gemengt wird. Der Grund dieser Einrichtung ist aus dem über die Einrichtung der Sulfatöfen Gesagten Man erzielt durch diese Trennung aus der von leicht zu erkennen. der Pfanne herrührenden Säure ein bei Weitem reineres Produkt, als aus der von dem Calcinirraum herstammenden. Namentlich ist die aus der Pfanne stammende Säure bei der in Fig. 27 angegebenen Einrichtung stets schwefelsäurefrei, was von Bedeutung für die Verwendung zur Regeneration der Knochenkohle ist. Der unter Fig. 29 discutirte Sulfatofen hat neben den schon erwähnten construktiven Nachtheilen noch den, dass bei ihm die Pfanne zu heiss und daher stets schwefelsäurehaltige Salzsäure (die bis gegen 1 Proc. davon enthält) erzielt wird.

Es sind ausser dieser durch die Trennung der beiden Gasportionen hervorgerufenen Reinigung der Salzsäure noch verschiedene andere Methoden zur Entfernung der Schwefelsäure in Gebrauch, z. B. Fällung derselben mittelst Chlorcalcium. Diese Methode, welche von mehreren Fabriken angewendet wird, hat den Nachtheil, stets eine chlorcalciumhaltige Salzsäure in den Handel zu bringen.

Während nun nach der ersten Methode nur ein Theil der Salzsaure schwefelsäurefrei erhalten, nach der zweiten aber stets eine chlorcalciumhaltige Säure erzielt wird, umgeht ein von A. Rose zu Schöningen in Anwendung gebrachtes nicht publicirtes Verfahren, die Salzsäure mittelst Baryt zu reinigen, alle diese Nachtheile.

In dem hier gewählten Apparat streichen nun die aus Pfanne und Calcinirraum kommenden Gase durch je fünf Condensationströge; die Gase sowohl, als die denselben entgegen fliessende Säure werden so geleitet, dass sie einen möglichst weiten Weg zurückzulegen haben. Es sind zu diesem Zweck ausser den erwähnten Scheidewänden auch die Ueberläufer b, b..., sowie die Verbindungsröhren a', a'.. stets abwechselnd an den entgegengesetzten Seiten der Tröge angebracht. Das im diesen Condensatoren nicht absorbirte Gas wird durch die Kanäle a', a' ebenfalls getrennt behufs weiterer Condensation in die mit Koks

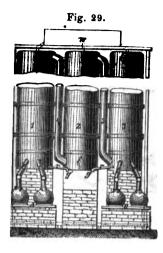
gefüllten Thürme F, F geleitet. Diese sind ebenfalls aus Sandstein erbaut und in den verschiedenen Etablissements nach abweichendem System construirt. Der Verf. beschreibt hier die beiden gebräuchlichsten Arten, welche in den Fig. 25, 26, 29 u. 30 skizzirt sind.

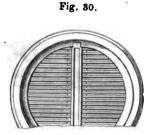
Auf dem gemauerten Fundament E liegt eine 13 bis 14 Zoll starke Sandsteinplatte P, in die zunächst die 12 Zoll starken Platten P', P', P', P' eingelassen sind. Diese haben eine Höhe von 4 bis 5 Fuss und sind der Art unter einander befestigt, dass ie zwei Platten über die andere hinweg und durch Nut und Falz in einander greifen. wie aus dem Grundrisse in Fig. 25 zu ersehen ist. Die obere Seite dieser zwei Paar Platten ist mit einer Nut n. n versehen, in welche die Falze des zweiten Plattenpaares eingreifen. Diese sind wie die ersteren unter einander befestigt, nur lässt man das entgegengesetzte Plattenpaar hier übergreifen. Indem man beim weiteren Aufbau der Thürme in dieser Art den lichten Durchmesser derselben in keiner Weise verjüngt, muss man, um den Thürmen die nöthige Stabilität zu verleiben. die Stärke der Platten der Art abnehmen lassen, dass sie auf je 10 Fuss um mindestens 1 Zoll sich verringert. In entsprechender Weise verringert man auch die Höhe eines jeden Aufsatzes. Durch eine Sandsteinplatte werden alsdann diese Thürme geschlossen. Es befinden sich auf denselben die Wasserreservoirs, welche zur Speisung des Apparates dienen.

Im Innern enthalten die Thürme etwa 2 Fuss über ihrer Endfläche noch die Roste und Tropfvorrichtung r,r. Auf den Rosten liegen die Koks, möglichst grosse gute Stücke, welche nach einem bestimmten System, das vor Verstopfung schützt, eingepackt werden müssen. Durch die Röhren i lässt man die in diesen Thürmen condensirte Säure nach den Trögen abfliessen. Um den nothwendigen Zug in dem ganzen Apparat hervorzurufen, befinden sich auf den Thürmen entweder kleine, 4 Zoll Durchmesser habende Schornsteine durch welche die nicht condensirten Gase entweichen, oder es finder sich an den Thürmen ein Seitenkanal von 1 Quadratfuss im Lichten, in welchem die letzten Reste der Säure sich condensiren, die dann in unter denselben angebrachten Tourilles aufgefangen werden können. Diese stehen erst in direkter Verbindung mit dem Hauptfabrikschornstein.

Die zweite Art der Construktion dieser Thürme ist aus Fig. 29 und 30 im Durchschnitt und Grundriss zu ersehen. Die einzelnen Theile des Thurmes sind hier aus einem Stück gearbeitet, entweder rund oder viereckig, und dieselben sind durch Falz und Nut in angegebener Art unter einander verbunden. Schliesslich sei hier erwähnt dass alle hier in Anwendung kommenden Sandsteinapparate in Theer sehr sorgfältig gekocht werden müssen, wodurch der Sandstein für

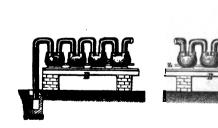
wen ganz undurchdringlich wird. Die einzelnen Theile des Appam werden durch Pechkitt gedichtet.





Statt der in Sandstein ausgeführten Condensationsconstruktionen dient man sich auch häufig solcher, die in Thon ausgeführt sind.

Fig. 31.



ch bei diesen Anordnungen trifft man selbstverständlich die verniedensten Modificationen. Der Verf. bringt in den Fig. 31, 32 u. eine äusserst vortheilhafte Combination in Vorschlag.

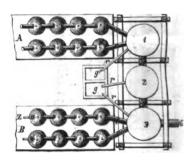
Dieselbe besteht aus vier Reihen Tourilles, welche auf zwei nken AA und BB stehen und durch die Röhren e, e und f, f mit den Thon ausgeführten Thürmen von 15 Fuss Höhe in Verbindung d. Man lässt die Gase durch Röhren ebenfalls getrennt hindurch Wagner, Jahresber IX.

gehen, d. h. leitet die Gase der Pfanne durch die Röhren a, a in die Tourilles der Bank A, die des Calcinirofens durch b, b in die Tourilles der Bank B.

Fig. 82.

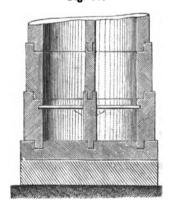






Die der Pfanne ihren Ursprung verdankende Säure passirt die Tourilles der Bank A und tritt dann durch die Röhren e, e in den mit

Fig. 33.



Koks gefüllten Thurm 1. diesem nicht condensirten Gase treten durch das Rohr 4 in den Thurm 2. in welchem sie abermals in die Höhe steigen, um durch das Rohr 5 in den dritten Thurm zu gelangen. sen treten zugleich die Salzsäuredämpfe, welche dem Calcinirraum der Sulfatöfen ihren Ursprung verdanken und die Tourilles der Bank B passirt haben. Diese Gase passiren nun gemeinschaftlich den Koksthurm 3 und gelangen so zu dem Rohr 6, welches entweder direkt mit dem zum Schornstein führenden Kanal oder noch mit einigen Tourilles, in denen die letzten Reste der Säure

sich condensiren, in Verbindung steht. Auf den mit einem Gerüst umgebenen Thürmen steht das Wasserreservoir w, von welchem ans der Apparat folgendermassen gespeist wird. Während des Ueberschiebens der Mischung aus der Pfanne nach dem Calcinirraum und des Beschickens der Pfanne mit neuer Mischung werden die an dem Wasserreservoir w befindlichen Hähne geöffnet; es strömt dann Wasser über einen Siebboden auf die Koks. Nach beendeter Beschickung schliesst man die

Die in den Thürmen sich condensirende Säure fliesst durch die Röhren r, r, r nach den Reservoirs g' und g. Hier wird dieselbe gesammelt und sie dient in der Art zur Speisung der Tourilles, dass sie mittelst eines Hebers in den letzten derselben F' gezogen wird. Dieses Füllen der Tourilles mit der 10 bis 120 B. haltenden Thurmsaure geschieht gleichzeitig während des Abziehens der Säure aus den Tourilles F, und es wird hier so lange Saure abgezogen und in die letzten Tourilles F' so lange Thurmsäure einlaufen gelassen, als die bei F abgezogene Säure noch die nöthige Stärke von 21 bis 220 B. In gleicher Weise wird auf der anderen Seite des Apparates bei B gearbeitet. Die Tourilles sind durch die 2 Zoll von dem Boden derselben entfernten Ueberläufer z, z, Fig. 31, unter einander verbun-Die Arbeit mit den vorhin beschriebenen in Sandstein ausgeden führten Construktionen ist dieser beinahe analog, nur ist hier zu berücksichtigen, dass sich die Tröge von selbst mit der Thurmsäure füllen und so der Säurestand in denselben sich selbst regulirt. Man zieht bei x und x', Fig. 25, ebenfalls so lange Säure ab, als sie die gewünschte Starke hat. Es ist klar, dass man durch Reguliren des Wasserzuflusses beliebig concentrirte Saure erhalten kann.

Was nun die durch diese Apparate zu erzielende Ausbeute betrifft, so erinnert der Verf. zunächst an einige theoretische Zahlen. 100 Theile Chlornstrium liefern der Theorie nach 62,3 Theile Salzsauregas, welche 191,1 Theilen Salzsaure von 21 bis 220 B. entsprechen. Da jedoch nach früher Mitgetheiltem mindestens 8 Proc. des zur Zersetzung gelangenden Kochsalzes Chlornatrium in Abrechnung zu bringen sind, so wäre die theoretische Ausbeute von 100 Theilen Kochsalz 175,9 Theile Salzsaure von 21 bis 220 B., eine Zahl, die jedoch in der Praxis nicht erreicht werden kann. Erfahrungen des Verf. ist man im Stande, mit den nach oben erwähnten Principien erbauten Apparaten bis 145 Theile Salzsäure von 21 bis 220 B. aus 100 Theilen Kochsalz zu gewinnen. Die vorstehenden Zahlen geben auch einen Einblick in die Quantitäten Wasser, welche zur Condensation der Salzsäure nothwendig sind. Da 100 Theile Kochsalz 175,9 Theile Salzsäure von 21 bis 220 B. liefern können, welche 57,2 Theile Salzsäuregas enthalten, so sind zu deren Condensation 117,7 Theile Wasser erforderlich, welche 1,78 Kubikfuss entsprechen. Eine Portion à 500 Pfund Kochsalz gebraucht daher 8,90 Kubikfuss. Es ist natürlich, dass diese Zahl etwas zu hoch gegriffen ist, da nicht nur bei dem Eintragen der Mischung, sondern auch durch Undichtheit der Apparate etc. ein grosser Theil jener 30 verloren gehenden Theile Salzsäure nicht zur Condensation kommt.

Chandelon 1) giebt eine vergleichende Zusammensteller Fabrikationskosten des Sulfates in England und Belgien.

Englische Fabrikation: 1000 Kilogr. Sulfat.

A.	531,5	Kilogr.	Schwefelkieş (mit 46 Proc. Schwefel) zu 43 Fr. 10 Ct. die Tonne	22 Fr. 91
	301/3	,	Natronsalpeter zu 344 Fr. 82 Ct.	10 . F
	875,5		die Tonne Kochsalz zu 8 Fr. 93 Ct. die Tonne	; , <u>B</u> ,
	575		Steinkohle zu 5 Fr. die Tonne	1,5,
	Handa			1,-
			•	52 fr. 1 V
	U	nterhali	tung des Materiales 4 Fr. 93 Ct. (	11 . 8.
	A	llgemei	ne Unkosten 6 , 16 , (	
				CO Fr.
В.	582 K	ilogr. S	chwefelkies (mit 46 Proc. Schwefel)	
			zu 43 Fr. 10 Ct. die Tonne	25 Ft 2
	33,5	-#	Natronsalpeter zu 344 Fr. 82 Ct.	
	875,5		die Tonne Kochsalz zu 8 Fr. 93 Ct. die Tonne	10 ·
	200	"	Koks à 13 Fr. 55 Ct. die Tonne	
	325		Steinkohle à 4 Fr. 93 Ct. die Tonne	1 • *
			Handarbeit	8
				55 Fr. e.
			ung des Materiales 4 Fr. 93 Ct.	11 • 3.
	A	llgemei	ne Unkosten 6 " 57 " (	67 Fr
				91 II
v			on: 1000 Kilogr. Sulfat.	
C.			Schwefelkies à 27 Fr. 80 Ct. 24 Fr. 87 Ct.	25 Fr 🔆
			enten der Kiste die Tonne — "80 " S Natronsalpeter à 412 Fr. 50 Ct. die Tonne	13 . f.
	44.5		Schwefelsäure à 65 Fr. die Tonne	9 . *
	846		Kochsalz à 32 Fr. 50 Ct. die Tonne	27 . 2
1	318	<u>"</u> 8	Steinkohle à 9 Fr. 65 Ct. die Tonne	12 - 7
		arbeit		15 . 5
	Beleu	chtu ng		98 Fr. 1
			ung des Materials 6 Fr. 02 Ct. } ne Unkosten 5 , 92 , {	11 - 1
	Λ	"Romon		110 Fr
Ι	avon 2	zeht ab	der Werth des durch den Natron-	
_			elieferten Sulfates	3 . #
		Mithir	kommen 1000 Kilogr, zu stehen auf	106 Fr. M
			<del>-</del>	

<sup>1)</sup> Moniteur scientif, 1864 p. 49.

D. 912 Kil	ogr. Schwefelkies (mit 86 Proc. Schwefel)		
	à 35 Fr. die Tonne	31 F	r. 92 Ct.
20	, Natronsalpeter à 345 Fr. 58 Ct. die Tonne	10	. 02 .
900	Kochsalz à 35 Fr. die Tonne	31	. 50 .
1153	8teinkohle à 8 Fr. 70 Ct. die Tonne	10	. 02 .
	Handarbeit	12	
	Beleuchtung	_	, 35 ,
	<del>-</del> -	96 F	r 71 Ct

Die mittlere Zusammensetzung des belgischen und englischen Sulfates ist folgende:

	Kessel . aus Gusseisen.	Kessel aus Gusseisen.	Bleikessel.
	Englisch.	Belgisch.	
Wasser	1,277	0,480	0,295
Schwefelsäure	1,442	2,525	1,303
Schwefels. Natron	93,148	94,098	95,292
" Kalk	1,207	0,843	0,863
" Maguesia	79	0,354	0,772
" Thonerde	0,147	0,162	0,406
" Eisenoxyd	0,753	0,974	0,138
Bleioxyd	7	,	0,050
Chlornatrium	1,663	0,141	0,875
Unlösliches	0,263	0,423	0,506
	100,000	100,000	100,000

Chandelon<sup>1</sup>) giebt über die Sodafabrikation Englands und Belgiens folgende Notizen. In England kommt man immer mehr von den grossen Oefen ab, denen man vorwirft, dass sie nicht gleichmässig genug erhitzt werden können, um homogene Produkte zu liefern und dass sie zu schwere Werkzeuge erforderten. Die kleinen Oefen erheischen allerdings mehr Brennstoff, die verlorene Hitze wird aber noch zum Abdampfen der Rohsodalauge benutzt. Auf eine Herdfläche von 10 Quadratmetern macht ein Arbeiter dreizehn Beschickungen à 403 Kilogr. fertig. Eine jede Beschickung besteht aus:

Sulfat	152,3 Kilogr.	
Kalkstein in 2-3 Centimeter grossen Stücken	158,7 "	
Steinkohlenklein	92 "	
	403 Kilogr.	

Sobald die Mischung halbslüssig geworden ist, wird sie ununterbrochen gekrückt bis zur vollkommenen Schmelzung. Zwischen dem Weichwerden und dem Schmelzen liegen zehn Minuten. Stevenson und Williamson in South-Fields bringen ein Gemenge von 137,5 Kilogr. Kalkstein mit 50 Kilogr. Steinkohle auf den Vorwärm-

<sup>1)</sup> Moniteur scientif. 1864 p. 51.

herd und erst nach einer Stunde etwa auf den Schmelzherd, nachdem sie eine Mischung aus 137,5 Kilogr. Sulfat und 37,5 Kilogr. Kohlenklein hinzugefügt haben. Dadurch soll einem Verlust an Alkali durch Verflüchtigung vorgebeugt werden. Man sagt ferner, die so dargestellte Soda enthielte weniger Cyanür.

In England kommen 1000 Kilogr. Sodasalz (a 52 Proc.) auf 155 Fr. 32 Cent., in Belgien dagegen auf 282 Fr. 11 Cent. in der einen, auf 245 Fr. 79 Cent. in einer anderen Fabrik.

### Salzsäure, Chlor und Chlorkalk.

Hager's pharm. Centralhalle 1) giebt nachstehende Methode der Darstellung von reiner Salzsäure (für pharmaceutische Zwecke). Die Darstellung einer reinen Salzsäure ist gewiss eine leicht auszuführende Operation und dennoch wird sie selten in pharmaceutischen Laboratorien ausgeführt. Der Grund davon mag die Zusammenstellung des nöthigen Apparates sein, an dem der Verschluss des Kolbens, in welchem die Gasentwickelung vorgenommen wird, der um-Der Verf. stellte sich daher die Aufgabe, den ständlichste Theil ist. Apparat so viel als möglich zu vereinfachen. Der ganze Apparat besteht in einer Tubulatretorte und einem Kolben, die beide ohne Lutirung mit einander verbunden sind und zwar in der Art, dass die Mündung des Retortenhalses bis in den Bauch des als Vorlage dienenden Kolbens hineinragt und sich in der Nähe der Oberfläche des Absorptionswassers befindet. Die Retorte wird mit 3 Theilen reinem Kochsalz beschickt, so dass sie damit ungefähr zu 1/2 bis 1/3 ihres Rauminhaltes gefüllt ist, in ein Sandbad gesetzt, die Vorlage mit 4 Theilen destillirtem Wasser beschickt angelegt und nun durch den Tubulus der Retorte mit Hülfe eines gläsernen Trichters eine erkaltete Mischung aus 5 Theilen arsenfreier englischer Schwefelsaure (1,830 spec. Gew.) und 1 Theil Wasser eingegossen. Die Entwicke lung des Chlorwasserstoffgases beginnt sofort. Man nimmt den Trichter heraus, verschliesst den Tubulus mit dem Glasstopfen und befördert die Gasentwickelung durch gelinde Heizung des Sandbades. Das Chlorwasserstoffgas wird bei seinem Austreten aus dem Retortenhalse sofort von dem vorgelegten Wasser absorbirt, und so lange das Wasser nicht warm wird, ist an der Mündung des Kolbens auch nicht die geringste Spur Chlorwasserstoff wahrzunehmen. Tritt die Erwärmung

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. CLXIX p. 233; Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 817; Polyt. Notizbl. 1863 p. 182.

is Absorptionswassers ein, so kühlt man den Kolben durch Auffliessenssen von Wasser oder durch Hineinlegen in kaltes Wasser ab. asentwickelung geht unter dem Siedepunkte des Wassers ruhig von atten und erst im letzten Drittel der Operation ist eine Steigerung er Temperatur bis auf 1100 C. nöthig. Sobald das Sandbad eine emperatur von 1200 C. angiebt, kann man das Feuer ausgehen lassen ad die Operation beendigen. Man könnte die Verdünnung der chwefelsäure noch abkürzen und nur 1/2 mal so viel Wasser nehmen, eil dieses Verhältniss auch ausreicht, das blasige Aufsteigen der Mischung sim Aufgiessen der Schwefelsäure auf das Kochsalz zu verhindern, ennoch ist es besser, das oben angegebene Verdünnungsverhältniss sizubehalten. Enthält nämlich die Schwefelsäure Selen und selege Säure, so entsteht bei zu geringer Verdünnung der Säure Selenplorur. Dieses destillirt als eine braungelbe Flüssigkeit über, sammelt ch auf dem Wasser in der Vorlage und zersetzt sich nach wenigen linuten mit dem Wasser in Berührung in Chlorwasserstoff, selenige aure und Selen. Das ausgeschiedene Selen giebt, so lange es sich Suspension befindet, der Salzsäure eine rothe Färbung. chwefelsäure gehörig verdünnt, so ist auch die Bildung des Selenhlorurs gehindert.

Stevenson, Clapham und Richardson 1) geben in einem terichte über die chemische Industrie in der Umgegend von Newcastle inige Notizen über die Erzeugung von Salzsäure. Es wird gesagt, tass die Condensation dieser Säure einen hohen Grad von Vollkommeneit erreicht habe und dass man gegenwärtig eine weitstärkere Säure is früher erhalte. In der Fabrik von Allhusen u. Sohn wurden olgende Resultate erhalten. Jede Beschickung mit Kochsalz betrug im dittel 400 Kilogr. Das Salz enthielt 6 bis 9 Proc. hygroskopisches Vasser und das erzielte Sulfat noch 1,75 bis 2,25 Proc. Kochsalz.

•	Unzersetztes Kochsalz.	Wasser in Proc.	Chlorwasserstoffsäure		Verlust
			Theorie.	Erhalten.	in Proc.
erster Versuch	1,75	7,0	502,0	495,06	1,4
weiter "	1,70	7,0	498,0	489,00	1,8
)ritter "	2,25	7,0	498,0	484,08	2,6
7ierter "	1,80	7,0	498,0	490,04	1,6
Nünfter _	1.70	7.0	498.0	485.00	2.6

100 Th. Kochsalz lieferten im Mittel 55,8 Proc. HCl und das roducirte Sulfat enthielt durchschnittlich 2,45 Proc. unzersetztes Iochsalz. Die Gesammtmenge der Salzsäure an der Tyne producirt seträgt jährlich gegen 180,000 Tonnen (3,600,000 Ctr.).

<sup>1)</sup> Répert. de chim. appl, 1863 p. 430.

Crookes 1) fand, dass die käufliche Salzsäure nicht selten thalliumhaltig sei.

C. Schrader<sup>2</sup>) macht dankenswerthe Mittheilungen über die Fabrikation von Chlorkalk. Bis zu Anfang der vierziger Jahre enthielt der Chlorkalk nicht über 20-24 Proc. an wirksamem Chlor. Bei Herstellung eines solchen Präparats waren wenig Schwierigkeiten zu beseitigen gewesen, da ein so beschaffener Chlorkalk von relativ grosser Beständigkeit ist. Ganz andere Erscheinungen wurden indessen an diesem Präparate beobachtet, als der Handel in demselben einen grösseren Gehalt an bleichendem Chlor bis zu den Grenzen von 33 bis 36 Procent verlangte. Ein solcher Chlorkalk zeigte eine sehr grosse Neigung sich zu zersetzen und in verhältnissmässig kurzer Zeit den bei weitem grössten Theil seines Gehalts an wirksamem Chlor ein-Er geht hierbei in eine Masse über, welche neben chlorsaurem Kalke im Wesentlichen aus Chlorcalcium besteht. Es soll auch in früheren Zeiten vielfach vorgekommen sein, dass die Zersetzung des Chlorkalks von einer sehr intensiven Sauerstoffentwickelung begleitet gewesen ist. In neuester Zeit sind derartige mit Explosionen begleitete Erscheinungen von Hofmann in London an einem 1 Jahr lang in einem gut verschlossenen Glasgefässe auf bewahrten Chlorkalke, ferner von Kunheim in Berlin 3) wahrgenommen worden. In der Praxis wurden solche Reaktionen nur dann beobachtet, wenn äusserst fest verpackter Chlorkalk der Sonnenhitze ausgesetzt wurde und so dem in Freiheit sich findenden Gase der nöthige Raum fehlte. Durch andauernde, in grossem Maasstabe ausgeführte Untersuchungen hat der Verfasser festgestellt, dass Chlorkalk sich stets in der angegebenen Weise zersetzt, d. h. successive Sauerstoff verliert und schliesslich in eine wesentlich aus Chlorcalcium bestehende Masse übergeht.

Die Verhinderung einer raschen Zersetzung des Chlorkalks ist durch nachstehende, bei der Fabrikation einzuhaltende Angaben vielfältig bewirkt worden. Eine wesentliche Bedingung zur Erzielung eines guten Chlorkalks ist ein reiner, thon- und eisenfreier Kalk. Derselbe muss in möglichst frisch gebranntem Zustande zur Verarbeitung gelangen und der Art gelöscht werden, dass er einen bestimmten Gehalt an Feuchtigkeit besitzt. Durch eine Reihe von Versuchen sind die Grenzwerthe von 6 bis 12 Procent für den geeignetsten Feuchtigkeitsgehalt für einen zur Darstellung von Chlorkalk

<sup>1)</sup> Crookes, Chemical News, 1863 p. 198; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 198; Dingl. Journ. CLXX p. 155.

<sup>2)</sup> C. Schrader, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1862 p. 581; Dingl. Journ. CLXVIII p. 269; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 394; Répert. de chim. appl. 1863 p. 258; Polyt. Centralbl. 1863 p. 459; Polyt. Notizbl. 1863 p. 120; Chem. Centralbl. 1863 p. 147.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 188; 1861 p. 183.

zu verwendenden Kalk erkannt worden. Zur Darstellung eines derartigen Kalkhydrate bedient man sich einer durchlöcherten Schippe. Man bringt auf diese den gebrannten Kalk und hält die Schippe so gefüllt in eine Wanne mit Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt der Kalk sich zu löschen, und lässt man denselben so lange im Wasser. bis die Hauptreaktion vorüber ist. Man hebt die Schippe dann aus dem Wasser und lässt sie ablaufen. Der Kalk wird auf eine Tenne geworfen, und, nachdem eine genügende Menge desselben beinahe staubtrocken gelöscht ist, wird die ganze Menge mittelst einer Giesskanne angefeuchtet und andauernd durchgeharkt. Man hat es so in der Hand, dem Kalke den gewünschten Feuchtigkeitsgrad zu geben. Nach dem Erkalten ist der so gewonnene Kalk zum Eintragen in der Kammer vorbereitet.

Von wesentlichem Einflusse für das weitere Gelingen der Operation sind die Art und die Dimensionen des gesammten Apparats. Was die Entwickelungsapparate 1) anbelangt, in denen durch Braunstein und Salzsäure Chlor dargestellt wird, so bestehen dieselben zunächst aus einem Troge von Sandstein, welcher aus einem Stücke gearbeitet und dann in Theer gekocht ist. Hierdurch werden selbst nicht zu harte Sandsteine sehr fest und ganz undurchdringlich für Flüssigkeiten und Säuren. An einer Seite dieses Troges befindet sich eine Oeffnung, welche durch einen Sandsteindeckel dicht zu verschliessen Durch diese Oeffnung wird die resultirende Manganlauge nach beendeter Operation abgelassen. Den Verschluss dieser Tröge bildet ein Sandsteindeckel, in dem sich ein Mannloch, sowie ein Gasableitungsrohr befindet. Die weitere Construktion der Apparate unterscheidet sich von den bekannten Einrichtungen nur darin, dass zur Erwärmung der Chlormischung entweder ein Dampfrohr in den Kasten geleitet wird oder die Tröge mit einem Mantel umgeben sind und so von aussen erwärmt werden. Diese Mäntel können aus Sandstein construirt oder, was weit billiger, aus Holz hergestellt werden. sem Falle bedient man sich am besten runder Tröge, um die Dichtungen des Mantels leichter bewirken zu können. Die Wahl für eine dieser Anordnungen muss Hand in Hand gehen mit dem zur Verwendung stehenden Braunstein. Schliesst sich letzterer leicht durch Salzsäure auf, beeinträchtigt eine geringe Verdünnung dieser die Lösung des Braunsteins wenig, so wird stets der Methode, welche durch direktes Einleiten von Wasserdampf die Erwärmung bewirkt, der Vorzug zu geben sein. Es ist dieses Verfahren in der Ausführung und Anlage mit den geringsten Kosten verknüpft. In früheren Zeiten wurde der Braunstein in den Trog eingebracht und später die Säure darauf gege-

<sup>1)</sup> Vergl. Gentele im Jahresbericht 1860 p. 186.

Die mehrfachen Uebelstände, welche ein derartiges Verfahren hervorrief, wurden Veranlassung, in die Tröge Sandsteinroste zu legen und auf diese den Braunstein zu schütten. Man hat hierdurch verschiedene Vortheile erreicht, unter anderen den, nach beendeter Operation eine klare Manganlauge abziehen zu können und auf den Rosten den überschüssigen Braunstein zurückzubehalten. Um eine noch grössere Einwirkungsfläche der Salzsäure auf den Braunstein darzubieten, findet man auch in einigen grossen Etablissements eine noch andere Vorrichtung. Es wird hier der Braunstein in runde thönerne. siebartig durchbrochene Gefässe gethan und diese, so angefüllt, in den Trog eingehängt. Das Eingiessen der Salzsäure in die Tröge kann ebenfalls auf verschiedene Weise erzielt werden. Die vorzüglichsten Methoden sind folgende: Man construirt den Deckel des Apparates der Art, dass man eine mittelst eines Sandsteinstöpfels verschliessbare Oeffnung in demselben lässt, durch welche die Säure mittelst eines aus Blei gefertigten Gefässes eingegeben wird. Oder es sind ausserhalb des Gebäudes, in dem sich die Apparate befinden, Sandsteinkrippen der Art angebracht, dass zu jedem Entwickelungstroge eine derartige Vorrichtung gehört. Aus derselben führt ein Rohr in den Entwickelungsapparat, welches in letzterem ein Knie hat und gegen 1 Fuss in denselben hineinführt. Es wird ein pneumatischer Verschluss erzielt, und ist durch diese Vorrichtung das sonst sehr umständliche und lange dauernde Eingiessen von Säure äusserst rasch und leicht zu bewerkstelligen.

Von den sonstigen Einrichtungen dieser Apparate ist noch das nach den Kammern hinführende Chlorleitungsrohr zu beschreiben. Dasselbe kann entweder in einen auf dem Deckel des Apparats sich befindenden Sandstein-Aufsatz eingelassen werden oder direkt in dem Deckel angebracht sein. Die Leitung selbst macht man aus Thonröhren und verkittet dieselben mittelst eines aus Oel und Kreide geschla-Man leitet in diesen Röhren das Chlor nun der Art genen Kittes. nach den Kalkkammern, dass man es zunächst einen Tourille passiren Es ist nicht unzweckmässig, diesen mit in Schwefelsäure getränkten Koks zu füllen, um das Gas so viel wie möglich zu trocknen. Zu diesem Behufe werden auch möglichst lange Röhrenstrecken vorgezogen und führt man dieselben der Art, dass sie unter einem Winkel in die Kammern münden. Dem in ihnen etwa noch condensirten Wasser wird es hierdurch ermöglicht, nach den Tourilles abzustiessen.

Der dritte Theil des Apparats besteht aus den schon erwähnten Kammern, in denen das Kalkhydrat der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird. Dieselben sind, je nach dem in der Gegend vorhandenen Baumaterial, entweder aus Sandstein, Schiefer oder Backsteinen erbaut. Bleikammern, die auch vielseitig in Vorschlag gewesen, haben sich in sofern nicht bewährt, als sie bei einem sehr hohen Anlagekapital nicht lange der Einwirkung des Chlors widerstehen. Der Boden dieser Kammern ist entweder gedielt oder mit Backsteinen genflastert. Die Kammern werden am besten mit getheertem Holze gedeckt. legt über die Kammern Balken von 6-8 Zoll, in Entfernung von etwa 4 Fuss, schneidet in dieselben schwalbenschwanzartige Falze und zieht in diese zweizöllige Bohlen, welche ebenfalls in einander genutet und gefalzt sind, ein. Das ganze Holzwerk ist in Theer gekocht worden und mit Theerkitt gedichtet. Eine solche Construktion widersteht jeder Einwirkung des Chlorgases und hält sehr dicht. innere Raum wird in der Kammer am besten ganz frei gelassen und der Kalk nur auf dem Boden der Kammer in einer halbzölligen Schicht ausgebreitet. 100 Pfd. Kalkhydrat gebrauchen hierzu 34 Quadratfuss Raum. Die früher üblichen Horden sind als die Arbeit erschwerend beinahe durchgängig beseitigt worden. Eben so ist ein Umharken des Kalks während der Operation als unnütz erkannt worden und bleibt der Kalk während der Dauer der Operation in angegebener Weise der Einwirkung des Chlors ausgesetzt.

· Die Bedingungen, welche bei der mittelst dieses Apparats auszuführenden Arbeit eingehalten werden müssen, sind folgende: Dem Kalkhydrat muss allmälig in stets zunehmender Menge Chlorgas zugeführt werden. Unterlässt man dieses, so tritt eine durch die rasche Absorption hervorgerufene starke Temperaturerhöhung ein und giebt Veranlassung zur Bildung von chlorsaurem Kalke. Das Kalkhydrat darf ferner nicht mit Chlor übersättigt werden, widrigenfalls ein zu rasch sich zersetzender Chlorkalk erzielt wird, d. h. es müssen die Mengen des angewandten Kalkhydrats in einem bestimmten, durch die Praxis ermittelten Verhältnisse zur Menge des entwickelten Chlors Mit dem zunehmenden Gehalte an Chlor nimmt die Absorptionsfähigkeit des Kalks der Art ab, dass nach beendeter und richtig geleiteter Operation stets neben einem grossen Ueberschusse an Chlor in den Kammern (es müssen diese bei ihrer Oeffnung grün durch in ihnen vorhandenes Chlor aussehen) noch freier Aetzkalk im fertigen Präparate vorhanden sein muss. Die Handhabe zur Leitung des Processes nach den vorstehenden Angaben liegt nun in den oben beschriebenen Chlorentwickelungsapparaten und in dem Anhaltspunkte, welchen man durch die Analyse der in denselben sich findenden Säure jederzeit gewinnen kann. Bei Beobachtung der genannten Punkte gelingt es, einen Chlorkalk zu fabriciren, welcher bei einem Gehalte von 33-35 Proc. an bleichendem Chlor höchstens 3-4 Proc. an diesem im Laufe eines Jahres einbüsst, vorausgesetzt, dass er sorgfältig verpackt und vor direkter Sonnenhitze und Nässe geschützt, aufbewahrt wird. Zur Herstellung von 1 Ctr. Chlorkalk von 33 bis

35 Proc. an bleichendem Chlor gebraucht man nach dieser Anordnung  $3^{1}/_{2}$  bis 4 Ctr. Salzsäure von 21 bis 22° B. und erzielt aus 1 Ctr. Kalkhydrat  $1^{1}/_{2}$  Ctr. Chlorkalk.

A. Ewert¹) empfiehlt zur Prüfung des Chlorkalkes Zusammenbringen der Lösung desselben mit überschüssigem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammon und Bestimmen des nicht oxydirten Eisenoxyduls mit Chamaeleon. Diese Methode ist, wie Fresenius²) mit Recht bemerkt, weder in Betreff des genannten Eisenoxydulsalzes, noch im Principe neu.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) giebt in seinem Ausstellungsberichte eine kritische Uebersicht über die verschiedenen Methoden der Darstellung des Chlorgases im Grossen, so die gewöhnliche Methode mittelst Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, ferner die Verfahren von de Luna<sup>4</sup>), Péligot und Gentele<sup>5</sup>), J. Shanks (Zerlegen von chromsaurem Kalk durch Salzsäure u. s. w.)<sup>6</sup>), Laurens und Vogel<sup>7</sup>) und Schlösing<sup>8</sup>); hierauf beleuchtet er die im letzten Jahrzehend aufgetauchten Vorschläge zur Verwerthung der Rückstände<sup>9</sup>), spricht über die Fabrikation des Chlorkalks und die neuerdings aufgetauchten Bleichsalze von Varrentrapp u. A. <sup>10</sup>), erwähnt der Explosionen des Chlorkalkes <sup>11</sup>) und schliesst seinen Bericht mit der Beschreibung der Fabrikation des chlorsauren Kalis <sup>12</sup>).

<sup>1)</sup> A. Ewert, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVII p. 470; Bullet. de la société chim. 1863 p. 263; Répert. de chim. appl. 1863 p. 185; Dingl. Journ. CLXVII p. 370; Polyt. Centralbl. 1863 p. 409; Chem. Centralbl. 1863 p. 288.

<sup>2)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 93.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 33 bis 38 (Französ. Bearbeitung von E. Kopp im Moniteur scientif. 1863 p. 601 bis 612; im Auszuge Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 672).

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1855 p. 59. 5) Jahresbericht 1862 p. 237.

<sup>6)</sup> Vergl. A. Schrötters Bericht im Oesterreich. Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862; Wien 1863 p. 66.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1861 p. 178. 8) Jahresbericht 1862 p. 235.

Jahresbericht 1856 p. 71; 1858 p. 122 u. 123; 1862 p. 110, 236
 u. 238.

<sup>10)</sup> Jahresbericht 1859 p. 548; 1860 p. 188 u. 189.

<sup>11)</sup> Jahresbericht 1860 p. 188; 1861 p. 183.

<sup>12)</sup> Seit einiger Zeit findet das überchlorsaure Kali in der Feuerwerkerei als Ersatz für das gefährliche chlorsaure Kali Anwendung. Die mit ihm dargestellten Feuerwerksätze zeigen wegen des stärkeren Sauerstoffgehaltes des Salzes, grösseren Glanz und grösseres Licht. Vergl. Otto, Lehrbuch der Chemie (1863) 4. Aufl. Bd. II 2 Abtheil. p. 240.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbsleisses in Preussen¹) stellt solgende Preisfrage: Die silberne Medaille und 300 Thaler für die Erklärung der Ursache der plötzlichen Zersetzbarkeit des Chlorkalkes bei gewöhnlicher Temperatur und für die Bezeichnung der aus dieser Erklärung herzuleitenden Mittel zur Verhütung der gedachten Zersetzung. Diese Mittel sollen sich ein Jahr lang in der Praxis bewähren²).

#### Salpetersäure.

N. Graeger 3) sucht die Methode der Bestimmung der Salpetersäure mittelst gepulverten Quarzes und Infusorienerde 4) zu verbessern. Diese Verbesserung besteht darin, dass man die mit Säure gereinigte und geschlämmte Infusorienerde, nachdem sie wieder völlig getrocknet worden ist, mit ihrem gleichen Gewichte doppelt chromsauren Kalis innig menge und das Gemenge glühe. Hierdurch wird jede Spur etwa noch vorhandener Kohle zerstört. Das Gemenge ist auch wenig voluminos, und es reichen für salpetersaures Kali 8 Theile desselben auf 1 Theil des letztern; für salpetersaures Natron nimmt man die 4fache Menge. Ein viertelstündiges Glühen des Gemenges aus Salpeter, zweifach chromsaurem Kali und Infusorienerde, wobei der Platintiegel kaum roth wird, reicht vollkommen hin, um die vollständige Zersetzung zu bewirken; die Masse schmilzt nicht, sondern sintert nur wenig zusammen, so dass sie sich leicht, durch Umwenden, aus dem Tiegel bringen lässt. Schliesslich will der Verf. noch bemerken, dass es ihm nicht gelungen ist, Salpeter durch fein geriebenen Quarz zu zerlegen, und selbst als er die Menge des letztern, gegen den Salpeter auf das Achtfache steigerte, und mittelst einer grösseren Lampe den Tiegel eine halbe Stunde lang im Rothglühen erhielt, betrug der eingetretene Gewichtsverlust nur 25 bis 38 Procent von dem, der hätte stattfinden sollen. Verf. hat einen sehr reinen Quarzsand angewendet, nachdem er denselben zuvor mit Salzsäure gereinigt und die feinen thonigen Antheile abgeschlämmt hatte.

<sup>1)</sup> Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1863 p. 21.

<sup>2)</sup> Seitdem sich in der Industrie die Anforderungen an eine vermehrte bleichende Kraft des Chlorkalks gesteigert haben, fabricirt man Chlorkalk, der bis zu 34 Proc. Chlor enthält. In einigen Fabriken ist es wiederholt vorgekommen, dass ein solcher Chlorkalk in Fässer verpackt, also bei geringem Luftzutritt, sich in wenigen Minuten unter bedeutender Wärmeentwickelung so völlig zersetzt hat, dass nur Chlorcalcium zurückgeblieben ist.

<sup>3)</sup> N. Graeger, Polyt. Notizbl. 1863 p. 2; Dingl. Journ. CLXVII p. 184; Chem. Centralbl. 1863 p. 655.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 224; 1862 p. 241.

Wie oft er auch den Versuch wiederholte, und wie fein auch der Quarz in einem Achatmörser zerrieben worden war, er erhielt höchstens 33 Proc. der vorhandenen Salpetersäure.

#### Phosphor.

A. W. Hofmann 1) berichtet in den "Reports by the Juries" über den gegenwärtigen Stand der Phosphorfabrikation. Er giebt zunächst geschichtliche Notizen, dann eine Beschreibung des gewöhnlichen Verfahrens der Darstellung nach Nicolas und Pelletier und erwähnt zuletzt die neuen Vorschläge von Cari-Montrand 2) und von H. Fleck 3). Auch über den amorphen Phosphor verbreitet sich der Verf. Nun, aus dem Berichte erhellt zur Genüge, dass der deutsche Phosphorfabrikant von dem englischen nichts zu lernen hat.

#### Graphit.

H. Schwarz4) beschäftigte sich mit der Werthbestimmung der unreinen Graphitsorten. Die Werthbestimmung kann sich, nach dem Verf., nur auf den Gehalt an unverbrennlichen Theilen und an reinem Graphit beziehen. Will man den Graphit durch Ausbrennen entfernen, so gelingt dies nur schwierig vollständig. selbst beim starken Erhitzen in einem Sauerstoffstrome. einfache Methode der Analyse ist dagegen die, dass man eine abgewogene Menge Graphit mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiegel mischt, diesen gut bedeckt und nun zum Schmelzen des Blei-Nach dem Erkalten findet man am Boden des Tiegels einen Bleiregulus, dessen Gewicht man bestimmt. Auf 207 Th. Blei rechnet man 6 Th. reinen Graphit (oder 84,5 Th. Blei auf 1 Th. Kohlenstoff). Wie man sieht, schliesst sich diese Bestimmung an die Berthier'sche Methode 5), den Heizwerth der Brennmaterialien zu bestimmen, an. Sie giebt ungemein genaue Resultate, weil der Graphit keine flüchtigen Theile enthält und nur durch die Berührung mit dem schmelzenden Bleioxyd oxydirt wird.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 93-97.

Jahresbericht 1855 p. 66; 1861 p. 194.
 Jahresbericht 1855 p. 66; 1861 p. 196.

<sup>4)</sup> H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 18; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1448.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1860 p. 621.

## III. Gruppe.

# Salze und Metallpräparate.

#### Ammoniak und Ammoniaksalze.

A. W. Hofmann¹) giebt in seinem Berichte über die chemischen Produkte auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 Notizen über die Darstellung der Ammoniaksalze. Was deren Anwendung betrifft, so nimmt dieselbe von Tag zu Tage zu und zwar nicht nur für die Zwecke der Agrikultur, sondern auch, weil, wo nur immer möglich, das Ammoniak an die Stelle des Kali zu industriellen Zwecken tritt. Das wässerige Ammoniak dient im Grossen nur zum Ausziehen der Cochenille und der Färbeflechten, ferner zum Waschen der Wolle. Das durch Druck flüssig gewordene Ammoniakgas findet zur Erzeugung künstlicher Kälte in Carré's Eisapparaten Anwendung²). Erwähnenswerth ist Fournier's Vorschlag, das Ammoniakgas als Prüfungsmittel auf die Dichtheit der Leuchtgasleitungsröhren zu benutzen³). — Eine der wichtigsten Quellen für die Ammoniaksalze ist bekanntlich die Steinkohle, welche Ammoniak liefert

- a) bei der trockenen Destillation behufs der Gasbereitung,
- b) bei der Ueberführung der Steinkohlen in Koks,
- c) bei ihrer Verbrennung als Brennmaterial.

Die Quelle sub a ist eine reichlich fliessende. In London allein wird jährlich 1 Million Tonnen Steinkohlen zur Leuchtgasbereitung destillirt; stellt man sich vor, dass aller Stickstoff der Kohle (= 0,75 Proc. 4)) als

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 57-59.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 459; 1861 p. 501.3) Jahresbericht 1861 p. 685.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1856 p. 83.

Salmiak gewonnen werden könne, so erhält man gegen 9723 Tonnen davon als jährliches Produkt. Trotzdem ist diese ausserordentliche Menge Ammoniaksalz den industriellen Bedürfnissen nicht entsprechend und man hat auch das bei der Koksbereitung sich bildende Ammoniak in Ammoniaksalz überzuführen gesucht. Nach zahlreichen erfolglos gebliebenen Versuchen ist es neuerdings auf den grossen Kokswerken in Alais in Frankreich gelungen, Ammoniaksalze als Nebenprodukt der Koksbereitung zu gewinnen. Der Berichterstatter macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass bei der immer noch im Steigen begriffenen Wichtigkeit der Theerfarben die ältere Methode der Koksbereitung verlassen und ein neues Verfahren eingeführt werden sollte, welches die Gewinnung des Benzols gestattet. Auch die Wichtigkeit der Ammoniakbildung in den Hohöfen, die bei weitem noch nicht so benutzt wird, wie sie es verdiente, hebt der Berichterstatter hervor. — Was die Gewinnung des Ammoniaks bei der Verbrennung der Steinkohle sub c betrifft, so schildert der Verf. die Versuche Wagners 1), Kuhlmanns u. A. 2). Obgleich das Verdienstliche dieser Bestrebungen anerkannt wird, sagt der Berichterstatter doch, es sei nicht zu leugnen, dass die Bedingungen, unter denen die Steinkohle in einer Feuerung am vollständigsten und besten verbrenne, gerade diejenigen seien, bei denen die Bildung des Ammoniaks verhütet werde 3). Die Condensation des Ammoniaks werde auch auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen 4). - Der Berichterstatter schildert zum Schlusse die Gewinnung der Ammoniaksalze aus gefaultem Harn nach dem Verfahren von Figuera<sup>5</sup>). — Die Versuche von Margueritte und Sourdeval 6), den Stickstoff der Luft in Cyanbarium und letzteres durch überhitzte Wasserdämpfe in Ammoniak überzuführen, sollen in Paris in grossem Maassstabe wiederholt werden. -H. Fleck's 7) Vorschläge der Ammoniakbereitung mittelst des Stickstoffs der Luft, Kohlenoxyd und Wasser sind von dem Berichterstatter unberücksichtigt geblieben.

1) Jahresbericht 1856 p. 82.

3) Vergl. Graegers Versuche im Jahresbericht 1858 p. 183.

5) Jahresbericht 1861 p. 201.

7) Jahresbericht 1861 p. 200.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1857 p. 122; 1858 p. 142; 1859 p. 175; 1862 p. 249. (Die Versuche Manning's — Jahresbericht 1862 p. 249 — sind nicht erwähnt.)

<sup>4)</sup> Nun, die Sache ist bei weitem noch nicht spruchreif. Die Versuche, das Ammoniak der Verbreunungsprodukte der Steinkohle zu gewinnen, zu vergleichen mit den missglückten Versuchen, den bei der Brotgährung gebildeten Alkohol während des Backens zu condensiren, wie es der Berichterstatter thut, scheint mir mehr witzig als treffend.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1860 p. 197 u. 213; 1861 p. 199.

Alex. Müller 1) (in Stockholm) stellte Versuche an über die Ammoniak gewinnung aus gefaultem Harne 2). 100 Gewichtstheile Harn (mit dem spec. Gewicht von 1,020) gaben im Durchschnitt fast genau 1,0 Gewichtstheil Ammoniak. Ueber das Nähere, namentlich über die Conservation des Harnes, wobei sich die Carbolsäure als eins der besten Conservationsmittel erwies, sei auf die Abhandlung verwiesen.

Eine Mittheilung von Phipson 3) über das Vorkommen von natürlichem kohlensauren Ammoniak in Schichten unter den Guanolagern von Peru und Chile macht gegenwärtig die Runde durch die englischen und französischen Journale. Es sei erlaubt, eine Notiz von Ulex 4) aus dem Jahre 1848 zu reproduciren, welche zeigt, dass dieses kohlensaure Ammoniak in Deutschland nichts Neues "Man hat in einem Guano-Lager an der Westküste von Patagonien so bedeutende Quantitäten von kohlensaurem Ammoniak gefunden, dass einem Handlungshause zu Hamburg vor einiger Zeit 3000 Pfd. davon offerirt wurden. Die beigesandte Probe bildete mehrere Loth schwere krystallinische Stücke, durchscheinend, von gelblicher Farbemit eingeschlossenen Schmutztheilen. Ausgezeichnet ist bei denselben der Blätterdurchgang nach zwei Richtungen, welcher das Abspalten zolllanger glasglänzender, rhombischer Säulen mit Leichtigkeit gestattet. Der stumpfe Winkel zweier zusammenstehender Flächen ist 1120. Die Krystallisation dieses Salzes ist um so merkwürdiger, da sie bei dem doppelt-kohlensauren Ammoniak nur ein einziges Mal beobachtet Spec. Gew. 1.45; Härte 1.5. Geruch stark und rein ammoniakalisch. In trockner Luft hält sich das Salz bei mittlerer Temperatur unverändert, in feuchter zieht es etwas Feuchtigkeit an, in der Warme verwittert es. Erhitzt verflüchtigt es sich, ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Die Analyse dieser Probe ergab 20,44 Ammoniak, 54,35 Kohlensäure, 21,54 Wasser und 4,67 unlösliche unorganische Bestandtheile, wonach es dasselbe Salz ist, welches Teschemacher in Guanohöhlungen gefunden hat, nämlich NH4O, CO<sub>2</sub> + HO, CO<sub>2</sub>. Ueber das Vorkommen ist übrigens nichts Näheres angegeben."

<sup>1)</sup> Alex. Müller, Journ. f. prakt. Chemie LXVIII p. 211-227.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 201.

<sup>3)</sup> Chemical News. 1863, Février p. 79; Répert. de chim. appl. 1863 p. 168; Monit. scientif. 1864 p. 137.

<sup>4)</sup> Ulex, Annal der Chemie u. Pharm. LXVI p. 44; Pharm Centralbl. 1848 p. 845.

### Potasche und Kalisalze überhaupt.

A. W. Hofmann 1) giebt in seinem Berichte über die chemischen Produkte der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Darstellung des heutigen Standpunktes der Fabrikation der Kalisalze, aus welcher wir im Folgenden einen Auszug geben. Wirft man einen Blick auf die Gesammtheit der Gewerbszweige. welche auf die Anwendung der Potasche sich stützen, so fällt uns zunächst zweierlei auf, nämlich einmal der verhältnissmässig hohe Preis dieses Alkalis, und das andere Mal, das hieraus sich ergebende Streben, das Kali durch andere, minder theure Körper, namentlich durch Ammoniak oder Natron zu ersetzen, überall, wo eine solche Substitution zulässig erscheint. In vielen Industriezweigen ist das Kali bereits vollständig durch Ammoniak oder Natron ersetzt, so ist z. B. an die Stelle der mittelst Kali bereiteten Schmierseife allgemein die harte Natronseife getreten, eben so nimmt der Ammoniskalaun immer mehr und mehr die Stelle des Kalialauns ein, welcher letztere überdies in der schwefelsauren Thonerde einen Konkurrenten erhalten Die ehedem von den genannten Gewerbszweigen konsumirte Potasche bleibt denjenigen Anwendungen reservirt, bei welchen die Potasche unersetzlich erscheint, so in der Fabrikation des bohmischen Krystallglases, zum Düngen vieler Pflanzen, wie des Weinstocks, der Zuckerrübe, der Cerealien etc., ferner zur Fabrikation des Schiesspulvers, wo es noch nicht gelang, den Kalisalpeter durch Natronsalpeter zu ersetzen, und endlich zur Darstellung des chlorsauren Kalis, des Ferrocyankaliums und des chromsauren Kalis, bei welchen das Ammoniak und das Natron das Kali nicht zu vertreten vermögen. Die durch die Bemühungen von Kuhlmann, Wagner u. A. ausgebildete Barytindustrie wird ohne Zweifel gleichfalls in vielen Fällen kalisparend sich erweisen.

Die Quellen der Potasche sind gegenwärtig folgende:

- 1) aus der Holzasche.

- 2) aus dem Schweisse der Schafwolle,
  3) aus der Rübenmelasse,
  4) aus den Tangen (als Nebenprodukt der Jodgewinnung),
  - (5) aus dem Abraumsalz (aus dem Carnallit),

- II. Anorganische Quellen

  6) aus dem indischen Salpeter,
  7) aus dem Meerwasser,
  8) aus dem Feldspath und ähnlichen Gesteinen.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 41-57 (in der französ. Bearbeitung von E. Kopp, Moniteur scientif. 1863 p. 824, 865 u. 943; 1864 p. 97; im Auszuge Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 680).

Was die Gewinnung der Potasche aus dem Wollschweisse betrifft 1), die durch die Bemühungen von Maumené und Rogelet in den Centren der französischen Wollindustrie, in Rheims, Elbeuf und Fourmies Wurzel gefasst hat, so kaufen die Genannten die Waschwässer nach einem Tarif, der sich nach der Concentration dieser Wässer richtet, dampfen dieselben zur Trockne ab und erhitzen den trocknen kohligen Rückstand in Gasretorten, wobei Kohlenwasserstoffgas und Ammoniak sich entwickeln, die durch Gasreiniger geleitet werden, damit das Ammoniak zurückgehalten und das Kohlenwasserstoffgas als Leuchtgas Anwendung finden könne. In dem kohligen Rückstand in der Retorte sind die Kalisalze enthalten, welche mittelst Wasser extra-Die durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit enthält kohlensaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium, die man nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Abdampfen und Krystallisirenlassen Das so erhaltene kohlensaure Kali hat die von einander trennt. Eigenthümlichkeit, kein Natron zu enthalten. Der ausgelaugte Rückstand enthält erdige Körper und eine kohlige Substanz, die so fein zertheilt ist, dass sie als schwarze Farbe Anwendung finden könnte. Nach Maumené und Rogelet enthält ein Vliess von 4 Kilogrm. Schwere 600 Grm. Wollschweiss (sudorate de potasse, suint), welcher 198 Grm. reines kohlensaures Kali zu liefern vermag. andern Schätzung reduciren sie diese Menge auf 173 Grm. - Die Wollfabrikanten

von Rheims waschen jährlich 10 Millionen Kilogr. Wolle von Elbeuf " 15 " " von Fourmies " 2 " " " 27 Millionen Kilogr. Wolle

welche von 6,750,000 Stück Schafen geliefert werden. Diese Quantität Wolle würde 1,167,750 Kilogr. Potasche liefern können, einen Werth von 80-90,000 Pfd. Sterl. (1 Million bis 11/8 Million Gulden s. W.) repräsentirend. Maumené und Rogelet schätzen die Anzahl der Schafe in Frankreich auf 47 Millionen Stück; könnte man aus der Wolle derselben alles Kali gewinnen, so würde Frankreichs Boden alles Kali liefern, das die französische Industrie bedarf. Wolle könnte nämlich an kohlensaurem Kali 12 Mill. Kilogr. liefern, daraus, sagen die Urheber des neuen Verfahrens, könne man darstellen 171/2 Mill. Kilogr. Salpeter und 1870 Mill. Patronen, jede mit 12,5 Grm. Schiesspulver. Begreiflicherweise kann die neue Potaschengewinnung nur in den Mittelpunkten der Wollindustrie Eingang finden, der kleine Landwirth wird immer besser thun, mit seinen Wollwaschwässern den Boden zu düngen und somit ihm das zurückzugeben, was er durch die Vegetation, die als Schaffutter diente, verlor.

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1860 p. 199.

Der Berichterstatter schildert hierauf die Gewinnung der Potasche aus der Rübenmelasse 1). Die durch Gährung und Destillation vom Alkohol getrennte Schlempe (vinasse) wird mit Kalk neutralisirt. vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, dann bis zur Syrupskonsistenz abgedampft und zuletzt in einem Flammofen unter fortwährendem Umrühren geglüht. Der Rückstand (salin, crude beet-salt) besteht nach Kuhlmann und Esselens aus

	I.	· II.	III.
Kohlens. Kali	23.6	33.7	28.98
Kohlens. Natron	20,4	20,5	19,83
Kohlens. Ammoniak		_	0,07
Chlorkalium	17,1	17,0	22.54
Schwefels. Kali	7,7	12,0	6.95
Cyankalium	_	_	1.60
Schwefelkalium		_	Spuren
Kieselerde		_	0,11
Wasser	8,4	6,3	4,61
Unlosliches	22.8	10,5	15,31
	100.00	100.00	100.00

I und III repräsentiren Proben mittlerer Güte, II eine vorzügliche und gut calcinirte Sorte. In dem unlöslichen Rückstande fand Esselens:

Phosphors, Kalk	5,70
Stickstoff	1,50
Kohlens. Alkalien	0,30
<b>R</b> ieselerde	1,60
Kohlens. Kalk	57,00
Eisenoxyd	1,30
Kohle	32,00
Sand	0.60
	100.00

Aus dem Salin werden durch Waschen alle löslichen Bestandtheile ausgezogen und aus der Lauge durch Abdampfen und Krystallisirenlassen das schwefelsaure Kali, welches nach Leblanc's Verfahren in kohlensaures Kali übergeführt wird, das Chlorkalium und das kohlensaure Natron (letzteres nur zum Theil) gewonnen. Aus der nun fallenden Lauge erhält man bei weiterem Abdampfen Krystalle von variabeler Zusammensetzung, welche sich der Formel 2 NaO, CO<sub>2</sub> + KO, CO<sub>2</sub> + 12 HO nähert. Die Mutterlauge, über dieser Verbindung stehend, ist dunkel gefärbt; sie wird zur Trockne verdampft, in einem Flammofen calcinirt und bildet dann das rothe Salz (schroux, red salt), so genannt, weil es durch Eisenoxyd röthlich gefärbt erscheint. Dieses Produkt wird mit Wasser ausgelaugt, aus der Lauge

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 84; 1862 p. 256.

durch Abdampfen und Erkaltenlassen das schwefelsaure Kali und kohlensaure Natron abgeschieden und die über dem abgeschiedenen Salze stehende Flüssigkeit zur Trockne verdampft; die Zusammensetzung dieses Produktes (raffinirte Potasche) ist

Kohlens. Kali	91,5
Kohlens. Natron	5,5
Chlorkalium u. schwefels. Kali	3,0
•	100,0

Kuhlmann erhielt aus 3960 Kilogr. Salin 21 Proc. (= 840 Kilogr.) raffinirte Potasche. Die während des Processes ausgeschiedenen Salze werden durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt. -Auch hinsichtlich der Potaschegewinnung aus Rübenmelasse ist der Berichterstatter der Ansicht v. Liebigs, dass es rationeller sein würde, die Kalisalze der Melasse den Rübenfeldern zurückzuerstatten, als sie in den Handel zu bringen. Unter keiner Bedingung und durch kein Verfahren, sei es auch noch so geistreich, kann der Ackerboden als eine regelmässige Kaliquelle betrachtet werden, und alles Kali, welches wir aus der Rübe oder aus dem Schweisse der Wolle ziehen. ist mehr als eine Anleihe zu betrachten, welche die Industrie bei der Agrikultur macht, denn als eine Gabe, welche die Natur spendet. Natürliche Quellen, die keiner Wiedererstattung bedürfen, treffen wir im kleinen Maassstabe in dem Carnallit des Stassfurter Abraumsalzes. in dem Kalisalpeter, welcher in tropischen Gegenden aus dem Boden auswittert, im grossen Massstabe in den kalihaltigen Urgebirgen und in dem Meerwasser. Beide letzteren sind als unerschöpfliche Kalimagazine anzusehen, in dem ersteren ist das Kali concentrirt, aber in feuerfester Verbindung, in dem letzteren befindet sich das Kali in wässeriger Lösung, die Gewinnung ist aber nur in Folge der grossen Verdünnung mit Schwierigkeiten behaftet. Je mehr Kali der Granit und der Ocean liefern, desto grösser das Nationalvermögen. sen wir dabei den Umstand nicht, dass in den Seepflanzen, den Fischen, die das Meer beleben, den Seevögeln, die sich von den Fischen nähren, die Kalisalze des Meerwassers magazinirt werden und' dass daher alle Methoden, die den Zweck haben, Kali des Seewassers zu gewinnen, in direkte zerfallen, welche von Balard vorgeschlagen und von Merle verbessert wurden, und in indirekte, welche letztere in der Ausbeutung gewisser Seeprodukte, wie der Fische und ihrer Ueberreste, der Seevögel und Seehunde, deren Exkremente und Knochen den Guano bilden, bestehen und endlich die Seealgen und Tange, deren Asche unter dem Namen Varech bekannt ist. Der Berichterstatter erwähnt also auch den Guano als Kaliquelle, obgleich er in dieser Hinsicht noch niemals ausgebeutet wurde.

Die Fabrikation der Kalisalze aus den Seealgen als Nebenprodukt der Jod- und Bromgewinnung beginnt mit der Einäscherung der Pflanzen, wodurch eine halbverglaste Asche entsteht, welche man bekanntlich in Frankreich Varech oder Vraic, in England und Schottland Kelp nennt. Man unterscheidet getrifteten Tang (varech venant. drift weed) und geschnittenen Tang (varech scié, cut weed); der von beiden Sorten gelieferte Kelp zeigt in Hinsicht auf Zusammensetzung und auf Handelswerth grosse Verschiedenheiten. Der geschnittene Tang (Fucus serratus und F. nodosus) wächst auf den Felsen und Klippen und am Meeresufer und muss gesammelt werden; der getriftete Tang (Laminaria digitata) wird von den Wogen an die Küste geworfen; er enthält 25 Proc. mehr Kali und 300 Proc. mehr Jod. als der geschnittene Tang. Letzterer ist also nicht nur kaliärmer, als der getriftete Tang, sondern enthält auch mehr Natron und hat deshalb einen geringeren Werth. Der getriftete Tang ist ferner reicher an Chloralkalien, als an schwefelsauren Salzen; bei den geschnittenen Tangen gilt das Gegentheil. Da der Preis des Kalis den der Soda um das Dreifache übersteigt und das Chlorkalium weit mehr werth ist als das Chlornatrium, so ist es begreiflich, dass die getrifteten Tange (abgesehen von der grösseren Jodmenge, die sie enthalten) eine weit kostbarere Kaliquelle darbieten, als die geschnittenen Tange. Es folgt daraus, dass die westlichen Küsten Grossbritanniens, die vom Ocean bespült und durch die Stürme reichlich mit getriftetem Tang versehen werden, eine weit bessere Vareksorte liefern müssen, als die östlichen Küsten, die eine mehr geschützte Lage haben und an welchen sich vorzugsweise der geschnittene Tang findet. vieler Orten dieser natürliche Vortheil zum Theil durch die Sorglosigkeit der Landleute, die mit der Einäscherung des Tangs sich beschäftigen, neutralisirt. Den besten Kelp der Westküste liefert die Insel Rathlin; dies ist eine Folge der intelligenten Ueberwachung des geistlichen Herrn Gage, des Besitzers der Insel. Die Tonne Rathlin-Kelp (=  $22\frac{1}{2}$  Ctr.) hat in Glasgow einen Werth von  $7\frac{1}{2}$  bis  $10\frac{1}{2}$  Pfd. Sterl. (= 187,50 bis 262,50 Frcs.), während der Galwav-Kelp in Folge des absichtlich oder zufällig beigemengten Sandes nur 2 bis 3 Pfd. (= 50-75 Frcs.) kostet. 22 Tonnen Tang im feuchten Zustande liefern

- 1 Tonne Kelp guter Mittelqualität,
- 5-6 Ctr. Chlorkalium,
- 3 Ctr. schwefelsaures Kali.

Das käufliche Chlorkalium besteht aus 80 Proc. Chlorkalium, 8 bis 9 Proc. Wasser und 11 bis 12 Proc. Chlornatrium und schwefelsaurem Natron. Das schwefelsaure Kali des Handels besteht ungefähr zur Hälfte aus schwefelsaurem Kali, zur andern Hälfte aus 20 Proc. Wasser

und 30 Proc. eines Gemenges von Kochsalz und Glaubersalz. Beide Produkte enthalten ausserdem variable Mengen von kohlensaurem Kali und Natron, zuweilen nur 1—2 Proc., mitunter aber auch 5 bis 6 Proc., ja selbst das Doppelte. Die Beschreibung der Gewinnung dieser Salze aus dem Kelp neben Jod und Brom bietet nichts Neues dar. Das schwefelsaure Kali dient zur Alaun- und Blutlaugensalzfabrikation, das Chlorkalium, ehemals weniger werthvoll als das schwefelsaure Kali, ist seit einigen Jahren, seitdem man angefangen, sich dieses Salzes zur Umwandelung des Natronsalpeters in Kalisalpeter zu bedienen, ein sehr gesuchter Artikel. Zum Schluss erwähnt der Berichterstatter noch des Verfahrens der Verarbeitung der Tange durch trockene Destillation, wie es von Stanford!) vorgeschlagen wurde.

Der Berichterstatter geht hierauf über zur Betrachtung der anorganischen Kaliquellen, und giebt zunächst einen Auszug
aus der deutschen Literatur über das Abraumsalz von Stassfurt<sup>2</sup>)
und über den Carnallit, dessen Werth für die Kaligewinnung ganz
analog jener des Kryoliths für die Sodagewinnung ist, schildert dann
das Vorkommen des natürlichen Kalisalpeters in Indien und am Kap
der guten Hoffnung und beschreibt hierauf die Gewinnung der Kalisalze
aus dem Meerwasser nach dem von Balard<sup>3</sup>) herrührenden und von
Merle verbesserten Verfahren, welches im Wesentlichen im Folgenden
besteht:

"Die Mutterlauge der Salzgärten von 280 B. (1,242 spec. Gew.), welche schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium, Chlornatrium und Chlorkalium enthält, wird durch den Carré'schen Eisapparat 4) geleitet und bis - 150 C, abgekühlt. Bei dieser niederen Temperatur setzt sich das Chlornatrium mit der schwefelsauren Magnesia um, es entsteht Chlormagnesium und schwefelsaures Natron, welches letztere auskry-Die Krystalle werden rasch aus der Flüssigkeit entfernt, in stallisirt. einer Centrifugalmaschine von der Mutterlauge befreit, und im Reverberirofen getrocknet. Die Flüssigkeit wird durch Einkochen auf 360B. (1,334 spec. Gew.) concentrirt, wobei sich eine bedeutende Menge Kochsalz als feines Pulver abscheidet, das noch heiss in die Centrifugalmaschine gebracht wird. Die heisse Mutterlauge wird auf grosse flache Kühlschiffe gebracht, wo ein Doppelsalz von Chlormagnesium-Chlorkalium (von der Zusammensetzung des Carnallits) auskrystallisirt. Die Krystalle werden gesammelt und mit ihrem balben Ge-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 243 (vergl. auch Wallace, Jahresbericht 1860 p. 181).

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 216; 1862 p. 219.

<sup>3)</sup> Reports by the Juries 1851 p. 39 oder auch Amtl. Bericht über die Industrieausstellung zu London 1851; Berlin 1853; Bd. I p. 282.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 501.

wicht Wasser vermischt, welches alles Chlormagnesium, aber nur <sup>1</sup> <sub>4</sub> des Chlorkaliums auflöst, <sup>3</sup>/<sub>4</sub> des letzteren bleiben ungelöst zurück. Die Chlorkalium haltige Lösung wird in die Siedepfannen zurückgebracht. Das erhaltene Chlorkalium ist ziemlich rein, es enthält gewöhnlich noch ungefähr <sup>1</sup>/<sub>10</sub> seines Gewichts an fremden Salzen. Ein Kubikmet. Lauge von 28<sup>9</sup> B. entspricht ungefähr 25 Kubikmeter Meerwasser und liefert 40 Kilogr. wasserfreies, schwefelsaures Natron, 120 Kilogr. raffinirtes Kochsalz und 10 Kilogr. Chlorkalium.

Endlich geht der Berichterstatter zu der wichtigen Extraktion der Kalisalze aus den ursprünglichen kalihaltigen Gesteinen (Granit etc.) über. Er folgt den Angaben des Jahresberichtes und erwähnt die Bestrebungen von Sprengel<sup>1</sup>), Tunner<sup>2</sup>), Meyer<sup>3</sup>) und die mit ausgezeichnetem Erfolg gekrönten Arbeiten von F. O. Ward<sup>4</sup>). Wir werden auf die neuen Versuche Ward<sup>1</sup>s, welche für die Technik von grösster Wichtigkeit zu werden versprechen, im nächsten Jahresberichte zurückkommen.

Sauerwein 5) untersucht eine Schlempenkohle aus der Spiritusfabrik von Kraul und Wilkening in Hannover, welche täglich gegen 3000 Kilogr. Rübenmelasse verarbeitet. Die zur Verdampfung der Schlempe dienende Einrichtung besteht aus dem Heizofen und einer im Ganzen 61 Fuss langen Pfanne. Diese letztere ist in zwei Abtheilungen getheilt, davon die eine grössere und 43 Fuss lange die eigentliche Abdampfpfanne ist; die andere umfasst den 18 Fuss langen Calcinirofen. Beide haben eine Breite von im Ganzen 8 Fuss; die lichte Weite beträgt 6 Fuss und die Höhe der Pfanne 11/4 Fuss; das Gewölbe darüber ist 2 Fuss hoch; es ist aus Chamottesteinen angefertigt. Der Ofen hat eine Breite von 4 Fuss und die Rostfläche beträgt 10 Quadratfuss. Als Brennmaterial gebraucht man ein Gemisch von Braunkohle und einer mageren Steinkohle, und zwar im Verhältniss von 1/3 der ersteren und 2/3 der letzteren. Abdampfung geschieht mit Oberfeuerung; die Flamme und die Feuergase gehen zunächst über die Feuerbrücke und streichen dann der ganzen Länge nach über die Pfannen hin. Zur Hervorbringung eines sehr kräftigen Zuges ist der Schornstein, welcher an dem dem Ofen entgegengesetzten Ende der Pfanne sich befindet, in einer ziemlich be-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 123.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1857 p. 124.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1857 p. 124.

<sup>4)</sup> F. O. Ward. Jahresbericht 1858 p. 150 und Memorandum of a new process for extracting potash from its sources in the primitive rocks. London 1862.

<sup>5)</sup> Sauerwein, Hannov. Mittheil. 1863 Nr. 5 u. 6: Dingl. Journ. CLXX p. 315; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1598.

trächtlichen Höhe aufgeführt; er ist 120 Fuss hoch, hat unten eine lichte Weite von 4 Fuss und verjüngt sich oben auf 2 Fuss. - Zunächst dem Ofen ist die Calcinirpfanne aufgebaut, dahinter die Abdampfpfanne, welche dicht an den Schornstein anschliesst, so dass die Dämpfe sofort in denselben abgeführt werden. Die aus den Blasen nach beendigter Destillation abgelassene Schlempe wird zunächst in einer Cisterne gesammelt. Eine Pumpe führt dieselbe alsdann in ein über der Abdampfpfanne nicht weit vom hinteren Ende derselben aufgestelltes Reservoir, von wo dieselbe im continuirlichen Strahle nach der Abdampfpfanne absliesst. Im Anfange der Schicht werden beide Pfannen mit der Schlempe gefüllt; später wird die in der Abdampfpfanne concentrirte Lauge in dem erforderlichen Maasse in die Calcinirpfanne abgelassen und hier schliesslich zur Trockne verdampft. Augenblicklich, wo die Einrichtungen noch nicht vollkommen im Gange sind, wird täglich - d. i. in einer 24stündigen Betriebszeit - der Inhalt zweier Blasen, etwa 9000 Quartier der Schlempe, welche 40 Ctr. Rübenmelasse von etwa 42-440 B. entsprechen, verdampft mit einem Brennmaterialaufwande von etwa 44 Himpten des erwähnten Gemisches von Braunkohle und Steinkohle. Später werden täglich etwa 13,000 Quartier verdampst werden. Die Calcinirpsanne wird täglich einmal entleert und wird im Durchschnitt jetzt eine tägliche Ausbeute von etwa 5-51/2 Ctr. Schlempenkohle erzielt. stehungskosten betragen incl. Amortisation des Anlagekapitals circa 8 Thir. täglich, während für die resultirende Kohle täglich etwa 20 Thir. erzielt werden. Nach vollendeter Einrichtung und dadurch erreichter Vergrösserung der Ausbeute werden sich die Resultate noch günstiger stellen. Eine mit einer Durchschnittsprobe der Schlempenkohle angestellte Analyse ergab folgendes Resultat:

```
in Wasser unlösliche Bestandtheile (Kohle etc.) = 23 Proc. durch Wasser ausgezogene Salze = 77 - 100
```

Die Zusammensetzung der letzteren Salze im völlig trockenen Zustande war derselben Analyse zufolge;

Kali	=	44,4	Proc.
Natron	=	17,7	**
Kohlensäure	=	25,5	**
Schwefelsäure	=	6,0	**
Chlor	=	7,2	"
Kieselerde und unterschweflige Säure	-	Spu	ren

Berechnet man die Säuren und Basen, wie es meist geschieht, in der Weise, dass Schwefelsäure und Chlor an Kali und die Kohlensäure an Kali und Natron gebunden betrachtet wird, so ergiebt sich als Zusammensetzung der untersuchten Schlempenkohle die folgende:

In Wasser unlösliche Bestandtheile	=	23	Proc.
Schwefelsaures Kali	=	10,07	,,
Chlorkalium	=	11,61	79
Kohlensaures Kali	==	31,40	**
Kohlensaures Natron	=	23,26	,
Kieselsäure und unterschwefligs. Kali		Spur	
, —		99.34	

Auf Rubidium 1) wurde die Kohle nicht untersucht.

Es heisst, die Schlempenkohle werde hauptsüchlich an Salpeterfabriken abgesetzt.

W. Gossage<sup>2</sup>) führt das Chlorkalium in kohlensaures Kali über durch Zersetzen des ersteren durch Kieselerde oder Thonerde bei Gegenwart von Wasserdämpfen und Behandeln der Lösung des Kali-Silicates oder Aluminates mit Kohlensäure.

Rieckher3) (in Marbach) giebt eine Vorschrift zur Entfernung der Kieselsäure aus der gereinigten Potasche\*). Die Verunreinigungen einer guten, mindestens 70 Proc. haltenden Potasche lassen sich, wenn es sich um die Darstellung von Kali carbonic, dep. handelt, nur zum Theil entfernen, da ihre Löslichkeit eine Schwefelsaures Kali allein lässt sich durch Auflösen in Wasser vollständig entfernen, Chlorkalium und kieselsaures Kali bleiben in Lösung. -- Die Gegenwart des kieselsauren Kali's im Kali carbonic, dep. ist die Ursache, warum der lig. Kali acetic, wie der lig. Kali carbon, nach einiger Zeit Flocken von Kieselerde absetzen und eine Filtration nöthig machen. — Der Vorschlag von Mohr, durch Eindampfen der Potaschelösung bis zum Krystallisationspunkte das kohlensaure Kali in Krystallen zu erhalten, während Chlorkalium und kieselsaures Kali in der Mutterlauge bleiben, leidet nur an dem einzigen Uebelstande, dass, während das krystallisirte kohlensaure Kali reiner ist, die Mutterlange eingedampft ein um so unreineres Produkt Die Abscheidung der Kieselsäure beruht auf der Zersetzung des kieselsauren Kalis, indem letzteres durch Kohlensäure gebunden und die Säure frei wird. - Dampft man eine von schwefelsaurem Kali freie Potaschelösung in einer Porzellanschale über einem mässigen Feuer zur Trockne ein, lässt erkalten, befeuchtet die trockene Masse

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 256.

<sup>2)</sup> Vergl. d. Jahresbericht p. 225.

<sup>3)</sup> Rieckher, N. Jahrbuch für Pharm. XVIII p. 67; Dingl. Journ. CLXVIII p. 235; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1034; Chem. Centralbl. 1863 p. 158.

<sup>4)</sup> Reines kohlensaures Kali ist aus der chemischen Fabrik von Bohlig und Roth in Eisenach zu beziehen und zwar Kali carbonic. purissimum 50 Kilogr. um 175 Gulden rhein.. Kali carbonic. purum 50 Kilogr. um 871/2 Gulden rhein.

mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und dampft wieder ein, so findet die Zersetzung des kieselsauren Kalis unter Bildung von kohlensaurem statt, Ammoniak entweicht und die abgeschiedene Kieselsaure verliert während des Abdampfens ihre Löslichkeit. Wird die erhaltene Salzmasse aufs Neue in Wasser gelöst, filtrirt und wieder in einer Porzellanschale eingedampft, so wird ein kohlensaures Kali frei von Kieselerde erhalten. — Selbstverständlich wird das reinere kohlensaure Kali nur zu chemischen Präparaten verwendet, da die Darstellungskosten durch eine umständlichere Bereitung nothwendig vergrössert werden.

Hörnecke<sup>1</sup>) fand in Stassfurter Kalisalz

Wasser	6,92
Schwefelsaures Kali	3,54
Chlorkalium	80,10
Chlornatrium	5,00
Chlormagnesium	4,42
Schwefels, Kalk	0.06
	100.04

H. Grüneberg<sup>2</sup>) macht Mittheilungen über die Werthermittelung der käuflichen Potasche und giebt eine Zusammenstellung von Analysen derselben. Bei der Besprechung der verschiedenen Methoden der Gradbestimmung der Potasche sagt der Verf., dass für die gewöhnlichen Potaschesorten die von Gay-Lussac vorgeschlagene Methode die am meisten zu empfehlende sei, dass sie dagegen nicht anwendbar ist, wenn die Potasche, z. B. die aus Rübenmelasse, Soda enthält. Für derartige Potaschen sind in Frankreich zum Theil die Gay-Lussac'schen Kaligrade üblich, d. h. die Bestimmung des in der Potasche vorhandenen, berechneten trockenen Kali, gleichviel ob dasselbe Aetzkali als kohlensaures, als schwefelsaures Kali, oder als Chlorkalium vorhanden ist.

Doch auch diese Methode hat ihre grossen Mängel, weil sie nicht allein die in den fraglichen Potaschen enthaltene Soda ausser Acht lässt, sondern auch die verschiedenen darin enthaltenen Kalisalze sämmtlich über einen Kamm scheert. Und doch haben diese Kalisalze für den Fabrikanten einen so verschiedenen Werth. Das kohlensaure Kali hat einen höheren Werth als das Chlorkalium, dieses wieder einen höheren als das schwefelsaure Kali, und für gewisse Industriezweige, z. B. die Seifensiederei, haben letztere beiden Kalisalze gar keinen Werth, während dagegen etwa vorhandene Soda in Rechnung zu ziehen ist. Es bleibt nichts übrig, als bei Potaschen so abweichen-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften von Giebel und Siewert, 1863 p. 79.

<sup>2)</sup> H. Grüneberg. Polyt. Centralbl. 1863 p. 1521-1528; Dingl. Journ. CLXXI p. 139.

der Zusammensetzung vollständige Analysen zu machen, d. h. jedes der darin enthaltenen Salze zu bestimmen, für jedes der Salze einen Werth per Procent auszusetzen und diese Werthe sodann zu einer den Werth des Produktes ausdrückenden Gesammtsumme zu vereinigen. Durch Anwendung der Titriranalyse ist dies heute nicht mehr eine schwierige Aufgabe, und der Verf. hat seit 5 Jahren diese Werthbestimmungsmethode der Potasche ausschliesslich angewendet.

Der Gang der Methode ist folgender: Es wird der alkalimetrische Gehalt der zu untersuchenden Potasche nach der Gay-Lussac'schen Methode als kohlensaures Kali gesucht, das Chlor nach der Mohr'schen Methode mit salpetersaurem Silber, die Schwefelsäure mit salpetersaurem Blei bestimmt. Das vorhandene Kali wird als Weinstein abgeschieden und hieraus berechnet. Sämmtliches gefundene Chlor wird auf Chlorkalium und sämmtliche Schwefelsäure auf schwefelsaures Kali berechnet - denn Chlor und Schwefelsäure sind in der Potasche immer an Kali gebunden, wovon sich der Verf. durch direkte Abscheidung jener Salze überzeugte -- der an Chlor und Schwefelsäure nicht gebundene Rest des gefundenen Kali, abgesehen von zu vernachlässigenden kleinen Quantitäten kieselsauren Kalis, welches als kohlensaures Kali gefunden wird, ist als kohlensaures Kali vorhanden und wird als solches berechnet. Das so ermittelte kohlensaure Kali wird von den alkalimetrisch gefundenen Potascheprocenten in Abrechnung gebracht und der verbleibende Rest auf Soda im Verhältniss von 69,1 : 53,0 calculirt. Bei einiger Uebung ist eine Potasche nach dieser Methode in ein paar Stunden zu analysiren.

Folgendes Beispiel möge diese bekannte Berechnungsweise erläutern: Es sei gefunden in einer rheinischen Asche:

Alkalimetrischer Gehalt	51,1
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,5
Kali	52,87
Schwefelsaures Kali	31,4 = Kali 17,00
Chlorkalium	14.5 = Kali  9.18
	Summe Kali 26,18

52,87 im Ganzen gefundenes Kali — 26,18 = 26,60, welche 26,60 KO<sub>2</sub> auf kohlensaures Kali berechnet, ergeben: 47,1:69,1 = 26,6:x = 38,9 KO,CO<sub>2</sub>. Diese 38,9 Proc. von dem gefundenen alkalimetrischen Gehalt von 51,1 subtrahirt, ergeben einen Rest von 12,2, welcher im Verhältniss von 69,1:53,0 auf Soda berechnet einem Sodagehalt von 9,32 entspricht.

Die fragliche rheinische Asche enthielt also:

Kohlensaures Kali	38,9
Kohlensaures Natron	9,3
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,9
Neben Wasser und Unlöslichem	5.5
	100.0

Der Fabrikant hat nun ein Mittel an der Hand, nach einer von ihm zu entwerfenden Scala für den Werth jedes der Bestandtheile der Potasche, sich den Gesammtwerth derselben klar zu machen.

Für den Salpeterfabrikanten würde bei leidlichen Salpeterpreisen jene Scala etwa folgende sein:

```
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.
Kohlensaures Natron
Schwefelsaures Kali
Chlorkalium

Kohlensaures Kali
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.

11/4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per Proc. 4 Sgr.
Kohlensaures Kali Werth per
```

Und der Werth einer russischen Asche von folgender Zusammensetzung würde sich nach obiger Scala etwa herausstellen, wie folgt:

_	Pr	oc.	Thir.	Sgr.	Pf.	
Kohlens. Kali		à 4 Sgr.		2	_	
" Natron		à 11/4 Sgr.				
Schwefels. Kali		à 1 Sgr.				
Chlorkalium	3,5	à $1\frac{1}{2}$ Sgr.		5	3	
Wasser u. Unlöst.	7,5					
1	00.0	. =	9	29	3	

Selbstredend ist, dass diese Scala eine andere sein muss je nach lokalen Verhältnissen und Konjunkturen, vor Allem aber je nach den Zwecken, zu welchen die fragliche Potasche verwendet werden soll. So darf z. B. der Seifenfabrikant Chlorkalium und schwefelsaures Kalinicht berechnen, weil diese Kalisalze für ihn fast werthlos sind, wogegen für den Alaunfabrikanten, welcher eine geringe Potasche anwendet, das schwefelsaure Kali einen höheren Werth hat, als für den Salpeterfabrikanten.

Für Konsumenten der Rübenasche ist bei der ausserordentlich schwankenden Zusammensetzung derselben, welche variirt je nach der Gegend und dem Boden, auf welchem die Rüben gezogen wurden, eine solche Werthbestimmung von so grosser Wichtigkeit, dass Zeitaufwand oder Kosten einer solchen speciellen Analyse nicht gescheut werden sollten. Bei reinen Potaschesorten lässt sich die Analyse derselben wesentlich vereinfachen und eine Kalibestimmung umgehen, wenn man ein Verfahren einschlägt, welches wohl schon angewendet wurde, um das reine Chlorkalium in Gemengen aus Chlorkalium und Kochsalz zu bestimmen, nämlich das Verfahren der indirekten Analyse.

Man bestimmt den alkalimetrischen Gehalt der hier zu untersuchenden Potasche

als kohlensaures Kali,

das Chlor als Chlorkalium,

die Schwefelsäure als schwefelsaures Kali.

Es wird ferner Feuchtigkeit und Unlösliches, falls solches vorhanden, festgestellt und sämmtliche gefundene Procente werden addirt. Hierdurch wird eine Summe erhalten, welche, wenn ein Natronsalz (Soda) vorhanden war, ein gewisses plus über 100 ergeben wird. Bei exacter Operation wird jedes über 100 gefundene Procent einem Sodagehalt von 3,2927 entsprechen, so dass man, um den Sodagehalt einer Potasche zu berechnen, nur jenes gefundene plus mit 3,2927 zu multipliciren hat.

Der Multiplicator 3,2927 wurde folgender Weise gefunden: Von einer Probesäure, davon 100 Kubikcent. 100 Procente einer abgewogenen Menge kohlensauren Kalis sättigen, werden, wenn die gleiche Gewichtsmenge kohlensauren Natrons damit gesättigt werden soll, 130,37 Kubikcent. erforderlich sein, denn die zur Sättigung obiger Alkalien erforderliche Säuremenge verhält sich umgekehrt wie deren Aequivalente. Mithin 53,0 (NaC): 69,1 (KC) = 100:130,37. Es erfordert also jene Quantität kohlensauren Natrons 30,37 Kubikcent. Probesäure mehr als ein gleiches Gewicht kohlensauren Kalis. Mit anderen Worten: Jene Quantität Alkali, falls dessen Qualität zweifelhaft sein sollte, wird, wenn zu deren Sättigung 30,37 Kubikcent. Probesäure mehr als 100 verbraucht werden, 100 Procente kohlensauren Natrons enthalten, reines kohlensaures Natron sein. Da nun 30,37 Mehrbefund = 100 Proc. kohlensaures Natron sind, so

wird 1 Proc. Mehrbefund  $=\frac{100}{30,37}=3,2927$  kohlensauren Natrons sein, oder man hat jedes über 100 gefundene Procent mit 3,2927 zu multipliciren und den Sodagehalt einer fraglichen Potasche festzustellen. Um nun zu ermitteln, wie viel Potasche neben der Soda vorhanden ist, hat man nur den durch jenen Multiplicator berechneten Sodagehalt nebst dem gefundenen plus (welches, da der vorhandene Sodagehalt bei der alkalimetrischen Operation als kohlensaures Kali berechnet, entsprechend dem Unterschied der Aequivalente von KC und NaC zu hoch berechnet war) von dem gefundenen alkalimetrischen Gehalt (Alkaliprocente) zu subtrahiren.

Ein Beispiel wird dies anschaulicher machen: Es sei gefunden in einer rheinischen Potasche

Alkalimetrischer Gehalt	51,1 Proc.
Schwefelsaures Kali	31,4 "
Chlorkalium	14,5 "
Wasser u. Unlösliches	6,0 "
	103,0 Proc.

Gefunden mithin 3 über 100.

$$3 \times 3,29 = 9,87$$
 Soda,  
 $51,1 - (9,87 + 3) = 38,23$  kohlensaures Kali.

Die rheinische Potasche hatte folglich folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	38,23
Kohlensaures Natron	9,87
Schwefelsaures Kali	31,40
Chlorkalium	14,50
Wasser u. Unlösliches	6,00
	100,00

Enthält eine Potasche Aetzkali, so müssen 100 Theile der zuvor durch Glühen von Feuchtigkeit befreiten Potasche mit kohlensaurem Ammoniak geglüht werden. Man analysirt 100 Theile des erhaltenen kohlensauren Alkali, bestimmt darin den Sodagehalt nach obiger Methode und addirt hierzu das kohlensaure Natron, welches der Rechnung nach in dem durch Glühen mit kohlensaurem Alkali erhaltenen Mehrgewicht noch enthalten ist.

Nachdem die Identität dieser Methode, den Sodagehalt der Potasche zu bestimmen, mit der durch die Analyse mit Platinchlorid ausgeführten indirekten Sodabestimmung zur Genüge festgestellt war, wurden die meisten Potaschen folgender Zusammenstellung nach obiger Methode bestimmt.

															•									
quesne u. Lomal. Paris	desgl. doppelt raffinirt	dogl. Valenciennes	Französische Rübenasche	Vogesen Potasche	Illyrische Potasche	desgl.	Toskanische Potasche	desgl.	desgl.	Russische Potasche	desgl.	Amerikanische Perlasche	desgl.	desg1.	desgl.	desgl.	desgl. condemned	desgl. condemned	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	Amerikanische Potasche	Ursprung der Potasche
					_			_	_	_		_	ن		ω	ယ	ĸ	ю	N	ĸ	10	_	_	Qualität
													47,1	43,1		% iv		•	34,5	19,3	19,4	41,7	68	Kohlens. Kali
			-				-		_			_	4,4	5,6		38,6			29,6	36,6	14,4	49,6		Kalihydrat
98,1	96,5	98,5	83,9	43,8	89,3	76,9	78.0	73,5	74,1	73,5	70,2	74,2	76,2 *	63,0 *	74,1	71,3*	67,9	79,8	81,8	81,7	87,8 *	108,2	75,5	Alkaligehalt als KO, CO <sub>2</sub> herechnet. (Gay-Lussac)
76,0	89,3	79,0	53,9	38,6	×9,3	62,6	74,1	69.0	68,2	69,6	65,0	71,3	51,8	50,7	52,2	57,4	66,1	64,4	77,9	65,9	77,2	106,4	. 68	Kohlens. Kali + Kalihydrat, berechnet als kohlens. Kali
16,3	5,6	14,8	23, 1	<b>♣</b> ,0	0,0	11,0	3,0	3,5	4,6	3,0	4,0	2,3	18,8	9,5	17,0	10,7	1,4	15,4	3,0	12,2	8,2	1,4	5,8	Kohlens. Natron
, 1,19	2,2	3,9	2,9	38,8	1,2	15,5	13,4	14,0	17,0	14,1	21,0	14,3	21,3	27,7	18,4	19,7	15,2	27,8	15,0	15,1	16,1	4,0	15,3	Kohlens, Schwefels. Natron Kali
4,16	1,5	2,8	19,6	9,1	9,5	4,0	0,9	3,5	3,9	2,0	7,0	3,6	7,0	13,5	20,8	8,1	18,2	8,9	7,5	14,6	5,6	2,0	8,1	Chlor- kalium
Payen	H. G.	: F. G.	Payen	Payen	H. G.	H. G.	Payen	H. G.	Gmelin	Payen	H. G.	Payen	desgl.	F. Mayer	H. G.	F. Mayer	н. с.	H. G.	Ξ.G.	Ħ.G.	desg1.	F. Mayer ')	Payen	Analytiker

೮೮೦೮೮ ೮ ೮ ೮ ೮೮೮೮೮೮೮೮೮ ##################	2,0 2,0 2,0 2,0 3,0 3,0 6,0 1,1,1 1,1,1 1,0,0 1,0,0 1,0,0 1,0,0 1,0,0	7,1 6,1 11,0 11,0 11,0 5,8 8,8 8,8 26,0 26,0 19,6 11,0 11,0	10,0 11,9 11,9 13,0 13,0 13,0 18,1 18,1 18,2 18,5 18,5 18,5 18,5	8 9,00 9,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00	93,1 65,9 65,9 65,9 90,0 88,3 68,0 68,0 51,6 51,9 51,9	_ a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	Belgische raffinirte Potasche desgl.  desgl.  desgl.  desgl.  desgl.  Englische rohe Rübenasche desgl.  Liverpool  Liverpool  Siebenbürger Potasche, zwei Mal calcinirt Siebenbürger Waldasche, ein Mal calcinirt Siebenbürger Buchenwald- asche, ein Mal calcinirt Ungarische Hausasche Galizische Potasche Rheinische Potasche Gesgl.  Rohe Rübenasche, Magdeburg desgl.  Gesgl.  Rohe Rübenasche, Magdeburg desgl.  desgl.
= i	3,8	8,3	0,0	93,3	93,3	1 ~	Kölner Potasche von Vor-
=======================================							9
H	29,3	3,8	17,2	29.1	51,4	63	desel.
Ξ	9,5	10,5	18,0	27,1	50,5	31	desgl.
Ħ.	16,0	14,0	18,5	32,9	56,9		Rohe Rübenasche, Magdeburg
Ħ.	14,5	31,4	12,2	36,1	51,9	61	desgl.
Ë	0,6	19,6	4,0	56,9	62,1	61	desgl.
=	12,0	26,0	5,6	51,3	58,8		Rheinische Potasche
Ħ.	11,1	29,9	3,6	46,9	51,6	-	Galizische Potasche
Ħ	7,3	30,0	18,1	44,6	0,89	es	Ungarische Hausasche
Ë	4,5	5,8	6,8	80,8	88,3	63	asche, ein Mal calcinirt
							Siebenbürger Buchenwald-
H	0,5	8,8	6,1	84,6	92,5	63	.X Mal calcinirt
		`					Siebenbürger Waldasche, ein
H.	9,0	6,4	8,9	81,2	0,06	-	•
: ::	3,6	1,0	3,4	6,92	81,8		
							Englische raffinirte Potasche,
Ħ.	23,5	11,0	13,0	34,3	51,2	61	desgl.
H.	18,0	4,1	17,0	43,0	65,2	_	Belgische rohe Rübenasche
Ħ	12,0	4,0	<b>8</b> ,4	55,0	62,9	es	desgl.
Ħ.	4,0	6,1	11,9	63,0	78,0	63	♣ desgl.
H	2,0	7,1	10,0	0,08	93,1		Belgische raffinirte Potasche

Der Vergleich der Colonnen a und b macht es deutlich, wie leicht man sich bei einer einfachen alkalimetrischen z Prüfung der Potasche über deren Gehalt an kohlensaurem Kali täuschen kann, und wie sehr wichtig es bei gewissen Potaschen ist, ausser der alkalimetrischen Gehaltsbestimmung eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile einer Potasche vorzunehmen.

1) Bei den mit \* bezeichneten Analysen von F. Mayer (Jahresbericht 1860 p. 199.) war das in der Potasche enthaltene Chlorkalium als Chlornatrium berechnet, weshalb diese Analyse umgerechnet und der Natrongehalt als Soda aufgeführt werden musste.

C. G. Reischauer 1) verwendet das kohlensdure Natron als Grundlage der Alkalimetrie und benutzt es nicht nur zur Herstellung der Titrirflüssigkeit selbst, sondern auch zur Titerstellung sowol der Kalilauge, als auch der Säure. Man soll zu diesem Zwecke von reinem kohlensauren Natron, welches man leicht durch Glühen des Dicarbonats herstellen kann, 1 Aeq. (53 Grm.) in einem Liter Wasser Mit dieser Flüssigkeit lassen sich leicht zwei approximative, indess noch überstark vorgerichtete Lösungen, Säure und Alkali, in einer Operation ausmessen und also das Volumen bestimmen, auf welches sie zur Darstellung von Normallösungen zu verdünnen sind. Hebt man beispielsweise 10 Kubikcent, der Carbonatlösung aus und übersättigt mit gleichfalls 10 Kubikcent. der noch unbekannten, indess zu concentrirten Säure, entfernt die Kohlensäure durch Sieden und neutralisirt zurück mit der gleichfalls unbekannten Kalilösung, so hat man, wenn man ausserdem noch die gegenseitige Stärke der beiden unbekannten Lösungen ermittelt, offenbar alle Werthe, um die Verdünnung dieser letzteren daraus ableiten zu können. Ein Beispiel wird dieses einfache Verhältniss leicht veranschaulichen. 10 Kubikcent. der approximativen Schwefelsäure erforderten zur Neutralisation 7,88 Kubikcent. approximativer Kalilauge. 10 Kubikcent. Normal- und Natroncarbonatlösung erforderten, nach dem Zusatze von 10 Kubikcent. approximativer Schwefelsäure, noch 0,85 Kubikcent. Kalilauge. 10 Kubikcent. Normalnatronlösung hatten also 7,88-0,85 Kubikcent. Kalilösung in ihrer Wirkung ersetzt. Man hat daher einfach, um Normalkalilösung aus der approximativen Kalilauge zu erhalten, 7,03 Kubikcent. auf 10 Kubikcent. oder 703 Kubikcent. auf 1 Liter zu Aehnliches ergiebt sich für die Herstellung der Normalschwefelsäure, da 10 Kubikcent. derselben 7,88 Kubikcent. Kalilauge neutralisiren und diese selbst, um Normallösung zu werden, offenbar auf 7,88 . 10 Kubikcent. verdünnt werden müssen, um auch diese 10

Kubikcent. auf jenen Werth zu bringen. Will man also 1 Liter Normalschwefelsäure herstellen, so sind dafür offenbar

$$\frac{1000 \cdot 10}{\frac{7,88 \cdot 10}{7,03}} = \frac{1000 \cdot 703}{\frac{7,88}{100}} = 892 \text{ Kubikcent.}$$

der noch zu starken angenäherten Säure erforderlich. Man übersattigt also die Mutterlösung mit einer ihrer Stärke nach unbekannten Säure und neutralisirt mit einer gleichfalls unbekannten Alkalilösung, um daraus die Titer der beiden letzteren abzuleiten.

<sup>1)</sup> C. G. Reischauer, Dingl. Journ. CLXVII p. 47; Chem. Centralbl. 1863 p. 724.

#### Bromalkalimetalle.

Das von v. Liebig vorgeschlagene Verfahren der Darstellung von Jodalkalimetallen<sup>1</sup>) ist von F. Klein<sup>2</sup>) zur Bereitung von Brom-calcium, Brombarium, Bromkalium, Bromlithium u. s. w. angewendet worden. Wir verweisen einfach auf die Abhandlung. C. Wendler<sup>3</sup>) schlägt vor, die Bromalkalimetalle nach R. Wagner's Methode<sup>4</sup>) mittelst schweftigsauren Baryts oder Kalks darzustellen.

### Kochsalz.

Otto Freiherr von Hingenau 5) giebt eine ausführliche Abhandlung über englische Salzsudwerke 6), aus welcher wir im Folgenden einen Auszug mittheilen. Auch in England ist die Triasformation die Trägerin der Salzlagerstätten, welche in Worcestershire und Chesshire ausgebeutet werden. Günstige Bedingungen für den Betrieb der Salzwerke findet der Verf. in folgenden Umständen: a) In den vortheilhaften Transportmitteln auf Flüssen und Kanälen, welche den Salztransport im Innern und nach den Häfen erleichtern, so wie in der geographischen Lage Englands; b) in dem ausserordentlichen Aufschwunge der auf Kochsalzanwendung beruhenden Industriezweige Englands; c) in der Befreiung von Steuern und Monopol und in der dadurch bedingten freien Konkurrenz der Salzfabrikation, welche ein wesentliches Herabgehen der Preise herbeiführte und dadurch wieder eine vermehrte Anwendung des Salzes zu gewerblichen Zwecken zur Folge hatte.

Die Salzsteuer wurde im Jahre 1825 in England aufgehoben. Ihre Aufhebung und die dadurch veranlasste Preisermässigung des Salzes vermehrte den Konsum des Speisesalzes keineswegs in sehr erheblichem Maasse, weil die Unentbehrlichkeit desselben für den menschlichen Genuss auch bei hohen Preisen keine so wesentliche Einschränkung hervorbringt, als man theoretisch glauben mochte. Eben so

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 257.

<sup>2)</sup> F. Klein, Annal. der Chemie u. Pharm. CXXVIII p. 237; Dingl. Journ. CLXX p. 440.

<sup>3)</sup> C. Wendler, Privatmittheilung.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1862 p. 260.

<sup>5)</sup> Otto Freiherr von Hingenau, Oesterreich. Zeitschrift für Bergund Hüttenwesen, 1863 Nr. 17.

<sup>6)</sup> Vergl. Lindig u. Grund über den nämlichen Gegenstand in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen Bd. VI, 1857 p. 141 bis 163.

wenig verwirklichten sich die sanguinischen Hoffnungen auf eine ausgedehntere Anwendung des Kochsalzes als Düngungsmittel beim Feld-Von grösserem Belang war die Zunahme des Salzkonsums bei Ganz besonders aber hat die Salzproduktion eine ins Gewicht fallende Steigerung erfahren 1) durch die Ausdehnung des überseeischen Marktes, in so fern das Salz wegen des billigen Verkaufspreises eine Verfrachtung auf eine weit grössere Entfernung ertragen konnte, und 2) durch die ausserordentliche Steigerung der Salzverwendung bei denjenigen Fabriken, welche es mit der Darstellung, resp. Verwendung von Natronsalzen und Chlorpräparaten (insbesondere von Bleichsalzen) zu thun haben, und man kann mit Sicherheit annehmen, dass der grossartige Aufschwung der englischen Fabrikation der Soda, des Glases, der Seife, sowie der wichtigen Leinwandund Baumwollenindustrie in gleichem Maasse eine Zunahme der Kochsalzproduktion zur Folge gehabt hat. Wie gross in dieser Richtung die Vermehrung der Produktion gewesen ist, zeigt ein Vergleich der Jahre 1818 und 1856. In ersterem Jahre, als die Salzsteuer noch bestand, betrug die gesammte Siede- und Steinsalzerzeugung Englands kaum 400.000 Tonnen, wovon mehr als die Hälfte, nämlich 250,000 Tonnen, lediglich zum Exporte dienten. Im Jahre 1856 betrug die gesammte Salzproduktion in Chesshire und Worcestershire 1,300,000 Tonnen, wovon ca. 600,000 Tonnen exportirt wurden.

Die englischen Salzwerke sind zum Theil in den Händen einzelner, oft wenig intelligenter Leute, bei welchen auch ziemlich rohe Formen der Betriebsführung vorwalten; zum Theil aber im Besitze von Actiengesellschaften oder von grösseren Besitzern, deren Betriebseinrichtungen sich zwar ebenfalls durch eine auffallende Einfachheit, aber zugleich durch Solidität und Zweckmässigkeit auszeichnen.

Das Steinsalz der Ablagerungen in Chesshire ist ziemlich unrein und wird daher zu Speisesalz gar nicht und nur wenig zu gewerblichen Zwecken verwendet, hauptsächlich jedoch bei der Viehfütterung Im Verhältniss zum Siedesalz beträgt die Steinsalzerzeuverbraucht. gung nur 0,9 der gesammten Salzproduktion. Das Siedesalz wird aus künstlichen Soolen, die man sich durch Auflösen des Steinsalzes bereitet, gewonnen und hier ist allerdings die dunkelste Partie der englischen Salzwerkskunde zu finden. Vergleicht man die Salzwerke des Salzkammerguts und des südbayerischen Hochlandes (Berchtesgaden, Traunstein, Reichenhall, Rosenbeim), bei denen der kunstgerechte Bergbau und die in Sinkwerken regelmässig bewerkstelligte Auflösung des salzführenden Haselgebirges mit eben so viel Sorgfalt als Aufwand an Betriebsvorrichtungen bewerkstelligt wird, mit der allerdings sehr einfachen und billigen Methode der Engländer, welche die über dem Steinsalze liegenden Quellen durch Schächte in die Salzlager leiten und aus diesen Schächten beinahe gesättigte Soole herausfördern, so muss man wol letzteres Verfahren in national-ökonomischer sowie landwirthschaftlicher Beziehung für ein wenig nachahmungswerthes, ja dem Raubbaue nahestehendes erklären. Es ist eben das andere Extrem und für die Zukunft vielleicht bedenklicher, als der überrationelle und kostspielige Bau unserer Salzwerke, welcher v. Miller 1) zu dem Ausruf veranlasste: "Der Bergmann kann beim Anblick des kostbaren Ausbaues mancher Salzberge der technischen Ausführung zwar die gerechte Würdigung nicht versagen, obwol er wünschen muss, dass die Summen, welche sich dabei hätten in Ersparung bringen lassen, lieber andern Hoffnung gebenden Bergbauen zugeflossen Die Förderung der Soole erfolgt überall mittelst Dampfmaschinen und zwar durch gewöhnliche doppelt wirkende Balancirmaschinen mit Schwungrad und Vorgelege, welehe auf den besser eingerichteten Werken gleichzeitig den Motor für Drehbänke, Bohrmaschinen u. s. w. bilden.

Zur Aufbewahrung der geförderten Soole dienen Erdreservoire von meist kreisrunder Form, welche den mehrwöchentlichen Bedarf der Siederei enthalten. Ein solches Reservoir ist 12 bis 13 Fuss tief und zur Verhütung von Soolverlusten vollständig mit Thon ausgefüttert, die Thonfüllung aber noch mit Ziegelsteinmauer überkleidet, so dass die Soole nicht direkt mit dem Thone in Berührung kommt. Eine Bedachung der Reservoire findet man nirgends; alle atmosphärischen Niederschläge haben daher ungehinderten Zutritt. Ist die Spiegelsoole in Folge von anhaltendem Regen im Gehalte um einige Procente herab gegangen, so lässt man dieselbe unbenutzt ablaufen, weil es bei dem geringen Preise des Produktes allerdings schon von wesentlichem Einfluss auf die Selbstkosten ist, ob man eine 18pfündige oder 20pfündige Soole versiedet.

Die Kosten der Soole sind auf den verschiedenen Werken ziemlich abweichend. Das Salz gehört nämlich in England dem Grundeigenthümer, welcher die Gewinnung des Salzes an Fremde in der Weise überlässt, dass er entweder dem Salinenbesitzer ein Stück Land behufs Abteufen des Schachtes käuflich überlässt, von dem aus diesem Schachte gewonnenen Salze aber ausserdem eine Abgabe (royalty) erhebt, oder dass er selbst den Schacht auf seinem Grund und Boden abteuft, die Soolförderung selbst besorgt und die geförderte Soole an die Salinen nach Bedürfniss gegen eine per Tonne Siedesalz zu zahlende Entschädigung ablässt. So versorgt z. B. Lord Mansfield bei Anderton (Northwich) eine Anzahl Salinen mit Soole und erhält dafür 1 Sh. (10 Sgr.) per Tonne Siedesalz. Die Salinen zu Winds-

<sup>1)</sup> v. Miller, Monographie des süddeutschen Salzbergbaues, p. 28.

fort bekommen die Soole von den Grundeigenthümern dagegen wesentlich billiger, nämlich zu 6 Pence (5 Sgr.) per Tonne Siedesalz. Die British-Salt-Company bei Northwich hat ihren eigenen Soolschacht. muss aber an Lord Mansfield 41/2 Pence royalty per Tonne zahlen, so dass sich unter Zurechnung der Soolforderungskosten die gesammten Selbstkosten der Soole ebenfalls auf ca. 6 Pence (5 Sgr.) per Tonne belaufen. Bei einem Maximum von 1 Sh. und einem Minimum von 6 Pence per Tonne ergeben sich demnach in preussischem Geld und Gewicht die Selbstkosten der Soole per Last Rohsiedesalz in einer 251/aprocentigen oder 20pfündigen Soole zu 9,2 Sgr., resp. 18,4 Sgr., ein jedenfalls sehr geringer Preis, welcher ganz besonders noch in so fern vortheilhaft für die Salzfabrikation ist, als derselbe nur für das wirklich gesottene Salz zu zahlen ist, so dass also alle Verluste in Reservoiren und Röhrenfahrten, so wie beim Siedebetriebe dem Fabrikanten nicht zum Schaden gereichen, woraus natürlicherweise folgt, dass der Betrieb sehr sorglos und roh ohne Rücksicht auf irgend welche Ersparniss an Soole geführt werden kann, da ja die Soole, so lange sie nicht in Salz verwandelt worden, gar keinen Werth Es erhellt aus obigen Angaben der Soole, für den Fabrikanten hat. dass allerdings die Benutzung derjenigen Soolen, welche man in Chesshire durch Auflösen des bergmännisch gewonnenen und zu Tage geförderten Steinsalzes eventuell darstellen wollte, die Konkurrenz mit der auf natürlichem Wege erhaltenen Soole nicht bestehen würde, da die Selbstkosten des Steinsalzes im günstigsten Falle 2 Sh. per Tonne betragen, mithin die Tonne Salz in einer solchen künstlich gewonnenen Soole mit Rücksicht auf Löhne und Verluste beim Auflösen 21/9 bis 8 Sh. kosten würde.

Wenn man sonach, vom finanziellen Standpunkte aus, der bergmännischen Gewinnung der Chesshirer unreinen Steinsalze behufs Fabrikation von Siedesalz nicht das Wort reden kann, so wäre doch wenigstens anzurathen, einen regelmässigen Sinkswerkbau einzurichten und dabei in zweckentsprechender Weise Sicherheitspfeiler stehen zu Denn bei der bisherigen natürlichen, einem vollständigen Raubbau gleich kommenden Auflösung haben sich in sehr unregelmässiger Weise nach Verlauf von Jahrhunderten bedeutende hohle Räume gebildet, in welchen, da die hängenden Schichten über dem ersten Salzlager auch mehr oder weniger salzhaltig sind, der natürliche Sinkwerkshimmel allmälig nach oben zu fortgeschritten ist, und in der Neuzeit zahlreiche zum Theil sehr gefährliche Tagebrüche veranlasst hat. In der ganzen Umgebung von Northwich sind diese Einsenkungen sehr augenfällig; ein grosser Theil der Häuser in der Stadt Northwich selbst ist gesunken und hat gefährliche Risse bekommen; sogar die über den Wearer führende massive Brücke ist im Sinken begriffen, so dass man im Sommer 1857 zum Bau einer hölzernen Interimsbrücke schreiten musste. Einzelne Salinen sind bereits durch das Zusammenbrechen ihrer Soolschächte eingegangen und die Zeit möchte nicht all zu fern sein, wo eine noch grössere Anzahl benachbarter Werke ein gleiches Schicksal treffen wird. Am meisten werden die Nachkommen von diesem Raubbau zu leiden haben, da es in Folge der Einführung der hängenden Wasser in das Steinsalzgebirge sehr schwer, wenn nicht unmöglich sein wird, künftig die tiefer liegenden Steinsalzschichten bergmännisch zu gewinnen.

Mehr Lehrreiches als die Gewinnung des Rohstoffes bietet die englische Fabrikation des Siedesalzes, zumal auf den gut eingerichteten grösseren Salinen einzelner bedeutenderer Kapitalisten oder Actiengesellschaften. Man vermeidet auch bei diesen ganz im Gegensatze zu den auf dem Kontinente üblichen monumentalen Prachtgebäuden ieden Luxus in der äusseren Ausstattung der Sudhäuser, in der vielleicht nicht ganz unrichtigen Erwägung, dass solche Geldopfer bei Gebäuden zwe klos sind, welche ihrer Bestimmung nach den Einflüssen des Rauchs und der Wasserdämpfe ausgesetzt, doch keinesfalls lange Zeit einen ästhetischen Anblick zu conserviren im Stande sind. werden daher die zur Aufstellung der Siedepfannen bestimmten Gebäude in ihren Umfangswänden vorwiegend aus Holz entweder mit doppelter Verschalung oder höchstens aus Fachwerk mit gebrannten Ziegeln construirt. Massivere Wände sind selten, da diese durch die Berührung mit Soole allmälig zerstört zu werden pflegen und grössere Erhaltungskosten erfordern. Die Gebäude sind meist ebenerdig und nur mit einem leichten Dache versehen. Die Salzlagerungsräume. welche man bei vielen Salinen des Kontinents in den oberen Stockwerken anlegt, welche daher der grösseren Belastung angemessen, stärkere Mauern, Balken mit ausreichenden Hängewerken u. dergl. kostspieliges Bauwerk erfordern, werden in England in getrennten Gebäuden untergebracht, bei deren Anlage man sich hauptsächlich nach der Situation der Salzabfuhrpunkte richtet. Dabei beobachtet man den Grundsatz, dass bei der Vertheilung der Sied-, Trocken - und Magazinräume jeder Transport aufwärts vermieden und die billigere Transportirung des Salzes vom Gewinnungspunkte nach abwärts bis zur Verladung durchgeführt wird. Bei allen neueren Salinenanlagen wird daher die Sudpfanne möglichst hoch gelegt, um auf diese Weise die Magazin - und Verladeräume in einem tieferen Niveau anbringen zu können.

Eine sehr empfehlenswerthe Einrichtung der englischen Siedebetriebsgebäude besteht darin, dass man stets eine grössere Anzahl Siedepfannen, also ganze Pfannensysteme in ein einziges Gebäude legt. Auf den preussischen und den meisten deutschen Salinen überhaupt, ist für je eine oder höchstens zwei Siedepfannen bekanntlich ein besonderes, meist isolirt stehendes Gebäude mit seinem zugehörigen Schürraum und Salzmagazin vorhanden, eine Einrichtung, welche a) ein hohes Anlagekapital, sowol wegen der bedeutenden Baukosten, als der bedeutenden Grunderwerbung erfordert; b) die Unterhaltungskosten des Betriebsgebäudes vermehrt; c) die Leistung der Arbeiter herabzieht, indem eine gemeinschaftliche Bearbeitung mehrerer in verschiedenen Gebäuden befindlichen Pfannen durch eine und dieselbe Kameradschaft nicht gut zulässig ist, und d) die Beaufsichtigung erschwert.

Diese Nachtheile sind bei den englischen Salzwerken ganz beseitigt. Man legt stets mindestens 3 bis 10, an einem Punkte selbst 17 Siedepfannen in ein einziges Gebäude parallel neben einander, den nöthigen Zwischenraum für die Arbeiter und für die später näher zu erwähnenden Tropfbühnen zwischen sich lassend und jede einzelne Pfanne mit einem leichten auf Säulen ruhenden Dache überdeckend, so dass die gesammte Dachfläche des Gebäudes, im Querschnitt gesehen, eine gebrochene zickzackförmige Linie bildet. Man hat demnach in solchem Gebäude, in welchem jede Zwischenwand fehlt, von der am äussersten Ende gelegenen Pfanne aus sämmtliche übrigen im Auge, ohne, wie bei uns, zur Kontrolirung der Arbeiter in eine Menge verschiedener Gebäude gehen zu müssen.

An der einen schmalen Seite der Pfannen liegen sämmtliche Feuerungen neben einander, sind von der gemeinschaftlichen Feuerstätte aus zugänglich und erhalten ihren Kohlenbedarf durch eine vor sämmtlichen Schürlöchern durchgeführte Kohleneisenbahn. Hiermit ist auch die Möglichkeit gegeben:

- 1) Mehrere Siedepfannen durch eine einzige Kameradschaft gemeinschaftlich bearbeiten zu lassen und dadurch eine grössere Leistung
  derselben in so fern herbeizuführen, als die bei Bearbeitung einer
  Pfanne stets vorkommenden Ruhepausen und Betriebsstillstände zur
  Bewartung der übrigen Pfannen verwendet werden können, welche in
  Folge ihrer unmittelbaren Nähe leicht zu erreichen und im Auge zu
  behalten sind. Ein Theil der grösseren Leistung der englischen Sieder
  ist dieser gemeinschaftlichen Bearbeitung mehrerer Pfannen unbedingt
  zuzuschreiben. Noch wesentlicher wird
- 2) die Beschickung der Roste erleichtert, da dieselben sämmtlich in einer Reihe neben einander liegen und in grösserer Zahl von einem einzigen Schürer befeuert werden können, wie dies nicht möglich sein würde, wenn diese Roste in verschiedenen Gebäuden befindlich wären. Es ist bestimmt anzunehmen, dass unter ähnlichen Verhältnissen auch bei unseren Salinen vorausgesetzt, dass die Kohle per Eisenbahn dicht bis an den Treppenrost herangebracht wird die Zahl der

jetzt vorhandenen Schürer mindestens auf die Hälfte reducirt werden kann.

Ein weiterer Vortheil des Zusammenlegens mehrerer Pfannen besteht ferner

- 3) darin, dass die Seitenwände der Herde dicht an einander stossen und keine abkühlenden und Wärme zerstreuenden Flächen vorhanden sind, mithin wegen geringeren Wärmeverlustes auf den Herden auch ein grösserer Effekt in Bezug auf Ausnutzung der erzeugten Wärme resultiren muss. Was
- 4) die Beaufsichtigung des Betriebes betrifft, so wird dieselbe durch das in Rede stehende Pfannensystem ungemein erleichtert. Der Aufseher kann sich ohne die geringste Anstrengung von dem Gange des Siedebetriebes, so wie von dem Thun und Treiben der Arbeiter in wenigen Minuten überzeugen und insbesondere auch die Beschaffenheit der Roste, fast schon durch ein langsames Vorübergehen vor den in einer Reihe liegenden Rosten, untersuchen. Könnte man z. B. auf einer unserer Salinen eine Siedepfannenfläche von 24,000 Quadratfuss auf 20 Pfannen à 1200 Quadratfuss vertheilen und dieselbe in je zwei Gruppen à 10 Pfannen in zwei dicht neben einander liegende Gebäude vertheilen, so würden zur sorgfältigsten Aufsicht nur zwei Unterbeamte (Siedemeister) erforderlich sein, während deren bei Stellung der Pfannen in isolirten Gebäuden drei bis vier nöthig sein werden. Dass endlich
- 5) die Anlagekosten einer nach dem eben besprochenen Principe erbauten Saline wesentlich geringer sein müssen, als bei dem diesseits befolgten Bausystem, und dass eben so die Unterhaltungskosten sich auf eine geringe Summe reduciren, leuchtet von selbst ein, ohne dass es einer näheren Erläuterung bedarf.

Die Dimensionen der Sudpfanne sind sehr verschieden, man findet welche von 20 Fuss Länge und 16 Fuss Breite bis zu 135 Fuss Länge und 85 Fuss Breite mit einer grossen Mannigfaltigkeit von Zwischenabstufungen, auf grösseren Werken geht man selten über 60 Fuss gegen 20 Fuss herab. Was den Flächeninhalt betrifft, so betrug der kleinste, welche der Berichterstatter beobachtete, 320, der grösste 8875 Quadratfuss. Das Material der Pfannen ist gewalztes Eisenblech. Die über dem Feuer liegenden Bleche erhalten 3/8 Zoll, die an der entgegengesetzten Seite 1/4 bis 1/16 Zoll Stärke. Sie werden gelocht und mit heissen Nieten zusammengenietet. Die beiden Borden sind 11/9 bis 2 Fuss hoch; manchmal wird noch ein Querband in der Mitte gezogen, wo dann der vordere dem Feuer zugewendete Theil das feinkörnige, der hintere Theil das grobkörnige Salz erzeugt. Auch eine Art Bärsack zum Ausziehen des niederfallenden Salzes wurde bei einigen Pfannen angebracht. Der Berichterstatter konnte aber noch

keine sicheren Resultate über diesen Versuch erfahren. Der Aufwand von Pfannenblech zu Reparaturen ist unbedeutend wegen der vorwiegenden Fabrikation grobkörniger Salze. Der Berichterstatter vergleicht den Aufwand einer dieser Salinen mit dem bei den sächsischthüringischen Salinen in Preussen, welche feinkörniges Salz erzeugen, und findet, dass der Geldwerth sich auf das Siebenfache des englischen Aufwandes berechnet.

Ueber die Feuerungsanlagen findet der Berichterstatter wenig Rühmenswerthes zu sagen, nur ist der Preis des Brennmateriales, in England, auf die Einheit des Brennäquivalentes reducirt, um ca. 21 Proc. billiger als in der Provinz Sachsen. Man begreift daher, dass man bei den englischen Salinen weniger Veranlassung hat, neue Versuche mit Feuerungseinrichtungen für ohnedies so wohlfeilen Brennstoff zu wagen, während bei uns im Gegentheile hauptsächlich durch Verbesserung der Feuerungseinrichtungen Ersparungen in den Gestehungskosten erzielt werden können.

Wir übergehen minder wesentliche Bemerkungen über die Brodenfänge und Pfannenmäntel, welche in England grösstentheils fehlen, so wie über die Tropfbühnen, welche mit denen der süddeutschen Salinen einige Verwandtschaft haben, und erwähnen nur einer bei einem Werke in Windsfort beobachteten Einrichtung, durch welche die Zurückführung der vom ausgeschlagenen Salze ablaufenden Soole dadurch erreicht wird, dass von fünf Pfannen drei wesentlich höher liegen als die zwei übrigen, die vier Tropfbühnen der ersteren zu je zweien nach den beiden tiefer stehenden Pfannen geneigt sind und dadurch die Soole in diese beiden Pfannen überleiten. Diese Vorrichtung ist nicht sowol aus Sparsamkeit, sondern hauptsächlich deshalb getroffen worden, um das Herdgemäuer und die Fundamente zu schonen und die Reinlichkeit im Allgemeinen zu befördern.

Das auf den englischen Salinen erzeugte Salz ist dem grösseren Theile nach grobkörnig bis auf das eigentliche Speisesalz, welches dafür in hohem Grade feinkörnig, fast mehlförmig ist, und nur bei dem Siedepunkt der Soole unter beständigem Aufwallen derselben gewonnen wird. Die übrigen vier bis fünf Sorten von Salz werden ebenfalls in jener ihrer verschiedenen krystallinischen Beschaffenheit durch mehr oder weniger grosse Beschleunigung des Abdampfprocesses erzeugt. Das feine Speisesalz wird ähnlich dem österreichischen Fuderlsalz in Gefässe von der Form einer abgestumpften Pyramide eingestampft; der Rückstand an Soole in dem Salze läuft durch den durchlöcherten Boden ab, nach 5 bis 6 Stunden wird der Salzkörper aus dem Gefäss ausgestürzt und durch 10 bis 14 Tage in eigenen Trockenkammern vollends getrocknet und wird dabei so fest, dass er beim Beklopfen einen Klang giebt und ohne Emballage versendet werden

kann. Den Verkaufspreis dieses feinsten Salzes notirte der Berichterstatter im August 1857 mit 11 bis 14 Shilling per Tonne. gröberen Sorten werden ohne Trocknung unmittelbar verwerthet und zwar das sogenannte Buttersalz, welches noch eben so feinkörnig wie das Speisesalz ist und vorwiegend bei der Landwirthschaft zum Salzen von Butter und Käse benutzt wird, im Preise zu 7 bis 10 Shilling per Das gemeine Salz mittelgroben Kornes und noch feuchter als das Buttersalz wird hauptsächlich an chemische Fabriken und im auswärtigen Export abgesetzt. Es ist nicht sehr rein und kostet 5 bis 8 Shilling per Tonne. Das grobe Gemeinsalz, gröber als das vorige. ebenfalls ungetrocknet, dient zum Einsalzen von Fleischwaaren und theilweise für Fabriken, und kostet 7 bis 101/2 Shilling per Tonne. Endlich kommen noch ein paar gröbere Sorten, welche aber theurer sind, in den Handel für besondere Absatzkreise, worunter das Baysalz, bei 570 C. Temperatur ausgeschieden in grossen Krystallen, die gröbste Sorte bildet. Es wird zum Einsalzen der Fische verwendet und kostet per Tonne durchschnittlich 18 bis 20 Shilling.

Der Berichterstatter findet bei der Sudmanipulation nichts besonders Empfehlenswerthes, da wegen des geringen Werthes der Soole wenig Sorgfalt auf Nebenverluste bei der Manipulation gerichtet wird, wodurch dann allerdings die Leistung der Arbeiter erhöht wird, weil sie ohne Nebenrücksichten stets das Ziel verfolgen können, in kurzer Zeit möglichst viel Salz zum Magazin zu bringen und dadurch ihren Geldverdienst zu erhöhen.

Das Charakteristische bleibt jedoch, dass die Trocknung gänzlich wegfällt, mit Ausnahme des Speisesalzes. Nachahmungswerth wäre eigentlich nur die zweckmässige Lage der Siedepfannen und die Construktion der Siedehäuser, welche Anlagekosten und Arbeitslöhne wesentlich vereinfachen.

Die Verwaltung der Salinen ist in England ebenfalls in hohem Grade einfach und wohlfeil, was eben durch die Betriebsverhältnisse, so wie durch die koncentrirte Lage der Betriebsgebäude hervorgebracht wird. Auf einer englischen Saline, welche in ihrer Produktion der preussischen Saline Schönebeck gleichkommt, besteht das ganze Beamtenpersonal aus einem Dirigenten, welcher ausserdem noch andere Privatgeschäfte führt, einem Geschäftsführer, welcher mit Hilfe eines Sudmeisters die specielle Aufsicht führt, die Kasse, die Rechnung und die Correspondenz besorgt, und einem Gehilfen dieses Geschäftsführers. Auf den Salinen einzelner Privaten, welche den Betrieb selbst führen, ist oft nur ein einziger Comptoirist angestellt. Unter diesen Verhältnissen ist es erklärlich, wenn der Betrag der sämmtlichen Besoldungen mit <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Shilling per Tonne, mitunter selbst mit noch weniger be stritten werden kann.

Der Berichterstatter fasst seine Beobachtungen am Schlusse in nachstehendem Rückblick zusammen:

"Wenn man selbst die am höchsten stehenden Selbstkosten des Stoved-Lump-salt, welches nur allein mit dem preussischen scharf getrockneten Siedesalze verglichen werden kann, auf Neubridge-Saltwork in Betracht zieht, so werden dieselben im Betrage von 7 Shill. 6 P. für eine Tonne doch noch immer von den besten und am günstigsten situirten preussischen Salinen wesentlich überstiegen. Die Ursachen einer so billigen Fabrikation liegen — nochmals kurz rekapitulirt —

- 1) in den höchst geringen Kosten der Soolerzeugung;
- 2) in der hohen Leistung der bei der Salzsiedung beschäftigten Arbeiter, und zwar wird dieselbe begünstigt:
  - a) durch den geringen Werth der Soole;
  - b) durch die zweckmässige Gruppirung der Siedepfannen;
  - c) durch bequeme Betriebseinrichtungen bei dem Auswirken und Transportiren des Salzes;
  - d) durch das Sieden im Gedinge.
- 3) In den sehr geringen Unterhaltungskosten der Gebäude und Betriebsanlagen, veranlasst:
  - a) durch eine möglichst leichte einfache Construktion der Siedehäuser mit einer grösseren Anzahl Pfannen in einem Gebäude;
  - b) durch geringe Belastung der Gebäude;
  - c) durch einen der vorwiegenden Grobsalzfabrikation entsprechenden, geringen Blechaufwand und niedrigen Preis des Pfannenblechs;
  - d) durch den Mangel der vielen Dienst- und Arbeiterwohnungen;
    - 4) in dem niedrigen Preise der Steinkohle,
- 5) in dem Mangel an Verpackungskosten und sehr unbedeutenden Verladungskosten.
- 6) in der nicht kostspieligen Administration und dem Mangel aller Knappschaftsinstitute.
- G. Forchhammer<sup>1</sup>) theilt das Resultat seiner Untersuchungen über die Constitution des Meerwassers mit. Bis jetzt sind im Meerwasser 31 Elemente aufgefunden worden (nämlich O, H, N in NH<sub>3</sub>, C in CO<sub>2</sub>, Cl, Br, I, Fl, S als SO<sub>3</sub>, P als PO<sub>5</sub>, Si als SiO<sub>3</sub>, B als BO<sub>3</sub>, Ag<sup>2</sup>), Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Cae, Rb und As), aber unter diesen sind es nur wenige, deren Verbindungen auf die quantitative Zusammensetzung des Meerwassers von Einfluss sind, nämlich Chlor, Schwefelsäure, Magnesia, Kalk, Kali und

<sup>1)</sup> G. Forchhammer, Philos. Magaz. XXV p. 152; Chem. Centralbl. 1863 p. 721.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1857 p. 37; 1858 p. 61; 1860 p. 93; 1861 p. 76.

Natron. Das Verhältniss derselben ist überall im Ocean in *grösserer* Entfernung von der Küste ziemlich constant. Setzt man den Gehalt an Chlor = 100, so hat man für die übrigen Verbindungen:

1

	Maximum	Minimum	Mittel
Schwefelsäure	12,09	11,65	11,89
Kalk	3,16	2,87	2,96
Magnesia	11,28	10,95	11,07
Sämmtl. Salze	181.4	180.6	181.1

Im Innern der Ostsee ist das Verhältniss von Chlor zu Schwefelsäure gegenseitig = 100: 14,97, — zu Kalk = 100: 7,48, — zu sämmtlichen Salzen == 100: 223,0. Jenes constante Verhältniss der Hauptbestandtheile des Meerwassers ist offenbar nicht darin begründet, dass irgend eine chemische Verbindung zwischen den genannten Substanzen besteht, sondern nur in der ausserordentlich grossen Salzmenge im ganzen Ocean, im Vergleich mit welcher die Salzmengen, die durch die Ströme oder auf andere Weise hinzugeführt werden, verschwindend klein sind. Ausserdem ist hierauf wol auch das Leben aller der zahllosen organischen Wesen von Einfluss, welche dem Ocean schwefelsauren Kalk, Kali und Magnesia entziehen und unlöslich machen.

Der mittlere Gehalt an fester Substanz im Meerwasser ist 34,304 Prom. Zur Bestimmung dieser Zahl wurde Wasser aus verschiedenen Regionen analysirt, nämlich:

- 1. Region: Atlantischer Ocean zwischen dem Aequator und 30° n. Br.; Mittel 36,169.
- 2. Region: Atlantischer Ocean vom 30° n. Br. bis zu der Linie zwischen dem nürdlichen Schottland und dem Norden von Neufundland; Mittel 35.976.
- 3. Region: Von der Nordgrenze der 2. Region bis zur Südküste von Grönland; Mittel 35,556.
  - 4. Region: Von der Davysstrasse und Baffinsbai; Mittel 33,167.
- 5. Region: Atlantischer Ocean zwischen 0° und 30° südlicher Breite; Mittel 36,472.
- 6. Region: Atlantischer Ocean zwischen 30° südlicher Breite und einer Linie von der Südspitze Afrika's bis zu der Amerika's; Mittel 35,038.
- 7. Region: Zwischen Afrika und den ostindischen Inseln; Mittel 33.868.
- 8. Region: Zwischen Ostindien und den aleutischen Inseln; Mittel
- 9. Region: Zwischen den aleutischen und den Gesellschaftsinseln; Mittel 35,219.
  - 10. Region: Der patagonische Kaltwasserstrom; Mittel 33,966.
  - 11. Region: Arktische Region; Mittel 28,563.

Ausser diesen Gegenden des Oceans zählt der Verf. noch einige andere Regionen auf, welche unter dem Einflusse der umgebenden Küstenländer stehen; so die Nordsee mit einem mittleren Gehalte von 32,806 Prom., das Kattegat und der Sund 15,121, die Ostsee

4,807 (?), das mittelländische Meer 37,5, das schwarze Meer 15,894. Von den grossen Meerbusen Amerika's wurde nur das caraibische Meer untersucht, welches einen mittleren Gehalt von 36,104 Prom. er-Der Verf. schliesst aus diesen Zahlen, dass in den Aequatorialgegenden verhältnissmässig die grösste Menge von festen Bestandtheilen im Wasser enthalten ist und dass diese jedenfalls von der starken Verdampfung des Wassers in der Nähe der Linie herrührt, welche beträchtlicher ist, als die durch den Regen und die Flüsse bedingte Zu-Das Gleichgewicht wird durch die Polarströme unterhalten, welche Wasser von einem geringeren Gehalte aus den nördlichen und südlichen Gegenden zuführen. Der mittlere Gehalt in den Aequatorialgegenden ist etwa 36,2, in den Polargegenden 88,5 Prom. Der nordliche atlantische Ocean enthält mehr feste Bestandtheile, als der südliche, was der Verf. durch den Einfluss des Golfstromes erklärt; nach einigen Analysen von Wasser, welches dem von NO nach SW fliessenden Strome zwischen Island und der Ostküste von Grönland entnommen war, hält es der Verf. für wahrscheinlich, dass dieser Ostgrönlandstrom kein Polarstrom, sondern nur ein zurückkehrender Arm des Golfstromes ist, da sein mittlerer Salzgehalt nahezu derselbe ist, wie in den nördlichen Theilen des atlantischen Oceans, nämlich 35,5 Eine Vergleichung des mittelländischen Meeres mit der Ostsee zeigt, dass bei beiden ein doppelter Strom existirt, im Sund und in der Strasse von Gibraltar; allein diese Strömungen unterscheiden sich darin, dass der untere mittelländische heraus-, der obere hineinfliesst; während der untere im Sund der Nordsee zu-, der obere Es scheint übrigens, dass in beiden Binaus derselben herausströmt. nenmeeren das Wasser in grösseren Tiefen reicher an Salz ist, als an der Oberfläche, was sich aus dem grösseren specifischen Gewichte des ersteren erklärt. Allein im atlantischen Ocean wurde umgekehrt festgestellt, dass der Gehalt an festen Bestandtheilen in grösserer Entfernung von der Küste mit der Tiefe abnimmt. Dieses unerwartete Resultat kann auf keinem Irrthume beruhen, da zahlreiche Proben aus grosser Tiefe (12,000 Fuss) untersucht wurden. Der Verf. glaubt in der Existenz eines Polarstromes in den Tiefen des atlantischen Meeres eine Erklärung hierfür zu finden. In dem Meere östlich von Afrika wurde der Salzgehalt in der Tiefe grösser, als in der Höhe gefunden.

A. W. Hofmann<sup>1</sup>) beschreibt das Verfahren der Gewinnung der Salze aus dem Meerwasser nach dem Verfahren von Merle,

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 48. (In der französischen Bearbeitung von E. Kopp, Moniteur scientif. 1864 p. 22.)

welches sich von dem von Balard wesentlich dadurch unterscheidet, dass die Mutterlaugen des Meerwassers, aus denen das Kochsalz sich abgeschieden hat, einer mit Hilfe des Carré'schen Apparates erzeugten niederen Temperatur ausgesetzt werden.

A. Kromayer<sup>1</sup>) analysirte die Soolquelle zu Frankenhausen (in Thüringen) und ihre Mutterlauge. Die Soole war vollkommen klar und farblos, besass intensiven Kochsalzgeschmack, reagirte nicht sauer und enthielt keine kohlensauren Salze. Bei gewöhnlicher Temperatur hatte das Wasser eine Dichte von 1,2043. Die Soole hinterliess bei 160° 26,386 Proc. festen Rückstand und enthielt in 100 Theilen:

Natron	13,2350
Kali	0,0678
Lithion	0,0003
Kalk	0,1720
Magnesia	0,1439
Eisenoxyd / Thonerde	0,0040
Strontian	0,0017
Schwefelsäure	0,3422
Kohlensäure	0,0718
Kieselsäure	0,0010
Chlor	15,4158
Brom	0,0008
Phosphorsäure	Spuren

Aus 100 Pfd. Mutterlauge konnten 12 Gran Chlorcasium gewonnen werden.

A. von Baumer<sup>2</sup>) macht Vorschläge zur Verbesserung des Dampfpfannenbetriebes der Salinen. Wir verweisen auf die Abhandlung.

# Salpeter.

H. Reck<sup>3</sup>) giebt eine ausführliche Beschreibung über die Salpeterlager der Provinz Tarapaca im Süden von Peru und deren Ausbeutung. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, aus der nicht wohl ein Auszug gegeben werden kann, geben wir die Gesammtproduktion des Natronsalpeters in der Provinz Tarapaca innerhalb der Jahre 1851—1860 an <sup>4</sup>):

<sup>1)</sup> A. Kromayer, Archiv der Pharm. (2) CXIV p. 219; Chem. Centralbl. 1863 p. 1023.

<sup>2)</sup> A. von Baumer, Dingl. Journ. CLXVIII p. 425.

<sup>3)</sup> H. Reck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 188, 207, 225 u. 229.

<sup>4)</sup> Vergl. Jahresbericht 1859 p. 184.

1851	599,907 Centner	1856	813,798 C	entner
1852	563,273	1857	1,096,333	,,
1853	866,001 "	1858	1.220,337	,,
1854	730,465 "	1859	1,574,199	,,
1855	936,885 "	1860	1,370,000	**
Von den	1,370,000 Centne	rn des Jahre	s 1860 gin	gen
1	ach England		427,000	_
12	ach Frankreich		185,000	
n	ach Deutschland		130,000	
n	ach den Vereinigten	Staaten	133,000	
n	ach Italien		11,000	u. s. w.

Evrard<sup>1</sup>) giebt an, man könne Kalisalpeter aus der eingedampsten Schlempe der Rübenmelasse durch Krystallisation erhalten und durch Ausschleudern reinigen<sup>2</sup>).

## Schiesspulver und Schiessbaumwolle.

L. von Karolyi<sup>3</sup>) stellte Untersuchungen an über die Verbrennungsprodukte der Schiessbaumwolle und des Schiesspulvers, erzeugt unter Umständen, die denen der Praxis ähnlich sind:

I. Analyse der Verbrennungsprodukte der Schiesswolle. Das rasche Abbrennen der Schiesswolle und die damit verbundene brisante Wirkung machten zur Erzeugung ihrer Verbrennungsprodukte die Methode, deren sich Bunsen zum Verbrennen des Schiesspulvers behufs der Analyse der Verbrennungsprodukte bediente, unanwendbar. Der Verf. nahm daher die Verbrennung im luftleeren Raume vor und benutzte zu diesem Ende ein Eudiometer von nahezu 1 Meter Länge, welches zum Unterschiede von den gewöhnlichen Eudiometern am oberen Ende statt mit zwei Platindrähten versehen zu sein, von einem ganzen, sehr dünnen Platindrähten versehen zu

<sup>1)</sup> Evrard, Compt. rend. LVII p. 376; Dingl. Journ. CLXX p. 239.

<sup>2)</sup> Dass das Kali in der Rübenmelassenschlempe hauptsächlich als Salpeter vorhanden ist, giebt auch Kuhlmann in dem A. W. Hofmann'schen Berichte (Reports by the Juries, London 1863 p. 55) an.

<sup>3)</sup> L. v. Karolyi, Wien. Akademie-Berichte XLVII p. 59; Poggend. Annal. CXVIII p. 544; Polyt. Centralbl. 1863 p. 996; Dingl. Journ. CLXVIII p. 158; CLXIX p. 426; im Auszuge Journ. f. prakt. Chemie XC p. 129; Wittstein's Vierteljahrschrift 1864 p. 73; Chem. Centralbl. 1863 p. 596; Jahrbuch für Pharmacie XIX p. 313.

Hilfe einer galvanischen Batterie konnte der Draht zum Glühen, somit die Schiesswolle zur Explosion gebracht werden, worauf alle eudiometrischen Operationen nach bekannten Methoden ausgeführt wurden, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass das auf diese Weise erzeugte Gas aus Stickstoff, Stickoxydgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserdampf bestand.

Auf 100 gerechnet, enthält das Schiesswollgas:

	dem Vol. nach	dem Gew. nach
Kohlenoxyd	28,55	28,92
Kohlensäure	19,11	30,43
Grubengas .	11,17	6,47
Stickoxydgas	8,83	9,59
Stickstoff	8,56	8,71
Kohle	1,85	1,60
Wasser	21,93	14,28
	100,00	100,00

Die zur Analyse verwendete Schiesswolle hatte die durchschnittliche Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>38</sub>, woraus sich nach Abzug der Resultate der Gasanalyse der ausgeschiedene und hier hinzugerechnete Kohlenstoff ergiebt.

Diese einfache und scheinbar tadellose Methode hat nun aber wiederholt gezeigt, dass bei Anwendung eines etwas grösseren Quantums Schiesswolle unter sonst gleichen Umständen, wenn also verhältnissmässig ein grösserer Druck der Verbrennung entgegengesetzt wird, das Mengenverhältniss der Verbrennungsprodukte sich ändert, und zwar vermindert sich hierbei das Quantum Stickoxydgas in dem Maasse, als sich der Druck vermehrt. Es scheint somit die Desoxydation der Stickstoffverbindung während der Verbrennung um so vollständiger vor sich zu gehen, je grösser die Arbeit ist, welche die Schiesswolle während ihrer Verbrennung zu verrichten hat.

Dieser Umstand veranlasste den Verf., der Schiesswolle während der Verbrennung einen bestimmten und zwar so geregelten Widerstand entgegen zu setzen, dass derselbe gerade in dem Momente weicht, wo die ihn beseitigende Schiesswolle vollständig abgebrannt ist. Dies wurde dadurch erreicht, dass in einer luftleer gepumpten 60pfündigen Bombe ein mit Schiesswolle gefülltes Gefäss, welches den nöthigen Widerstand bietet, mittelst galvanischer Zündung zum Sprengen gebracht wurde. In das Bohrloch der Bombe lässt sich ein starker eiserner Kopf einschrauben, welcher mit Hilfe guter Belederung das luftdichte Verschliessen der Bombe gestattet. Dieser Schraubenkopf ist mit einem kurzen, durch einen Hahn verschliessbaren Rohre versehen, durch welchen das erzeugte Vacuum während der ferneren Operation erhalten wird. Zwei Drähte vermitteln die Verbindung mit der Batterie; an ihnen werden die mit Schiesswolle geladenen und zum Zer-

Digitized by Google

sprengen bestimmten Gefässe aufgehängt. Bei dem Versuche wird die Bombe luftleer gepumpt, der Hahn verschlossen und durch den Strom einer kleinen Smee'schen Batterie von sechs Elementen der in dem Schiesswollgefäss eingesetzte Platindraht zum Glühen gebracht und der Art das Gefäss gesprengt. Es ist leicht einzusehen, dass man es auf diese Art sowol in der Macht hat, die Schiesswolle unter verschiedenen Widerständen zu verbrennen, als auch die entstehenden Schiesswollgase frei von atmosphärischer Luft zu erhalten. Die Widerstandsfähigkeit der Sprenggefässe muss richtig getroffen sein und ihr Rauminhalt muss derart gewählt werden, dass das nach der Explosion entstandene Gas in der Bombe 1/2 Atmosphäre Ueberdruck besitzt, um nachmals behufs der weiteren Untersuchung in die Messgefässe übergefüllt werden zu konnen.

Die Explosionsgefässe waren gusseiserne, an dem einen Ende verschlossene Hohlcylinder, welche an ibrem anderen Ende durch einen Kopf luftdicht verschlossen werden konnten, in welchem die Vorrichtung zur galvanischen Zündung angebracht war. Zu diesem Zwecke ist der Kopf mit einer Aushöhlung versehen, in der ein dünner Platindraht an 'den Enden der kupfernen Leitungsdrähte befestigt wird. Das Gewicht der Schiesswolle, deren Verbrennungsgase die lustleere Bombe von 5216 Kubikcent. Inhalt, wie oben angedeutet, mit einer hinreichenden Spannung erfüllen sollen, hat der Verf. empirisch bestimmt und zu 10 Grm, gefunden. Da 10 Grm. Wolle, etwas comprimirt, einen Raum von 10,5 Centim. Länge und 2 Centim. Durchmesser einnehmen, so waren hiermit die inneren Abmessungen der Cylinder bestimmt. Die Wanddicke der Cylinder ergab sich ebenfalls durch empirische Versuche, aus welchen folgte, dass gerade bei 8 Millim. Wanddicke die Cylinder ohne Feuererscheinung zersprangen, also der gemachten Bedingung gemäss auch die Schiesswolle in dem Moment abgebrannt war, wo der Cylinder zersprang. Statt der eben beschriebenen Sprenggefässe könnte man - meint der Verf. eben so gut solche aus Glas herstellen. Man nimmt sehr starkwandige Glasröhren und kittet an beiden Enden luftdicht Korke ein, nachdem man einen derselben mit der galvanischen Zuleitung und dem Platindrähtchen versehen hat. Die Länge der Gefässe und deren Wanddicke kann sodann der Gasmenge und dem gewünschten Widerstand entsprechend geregelt worden.

Die qualitative Analyse der unter den oben beschriebenen Umständen erhaltenen Verbrennungsprodukte der Schiesswolle ergab: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas und eine Spur einer schwefelhaltigen Gasart, wahrscheinlich eine Schwefelkohlenstoffverbindung, welche ihrer geringen Menge wegen der Analyse entging und nur durch den Geruch wahrgenommen werden konnte.

Diese rührt vermuthlich.von der der Schiesswolle anhaftenden Spur von Schwefelsäure her, welche entweder als solche dem Auswaschen entging, oder durch das nachmalige Auslaugen in Potasche als schwefelsaures Salz zurückblieb. Die bei der Untersuchung verwendete Schiesswolle entsprach der Formel C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>38</sub>, wornach sowol das direkte, nicht durch den Versuch zu bestimmende Wasser, als auch die abgeschiedene Kohle zu finden sind.

Die quantitative Analyse ergab:

•		
	dem Vol. nach	dem Gew. nach
Kohlenoxyd	28,95	29,97
Kohlensäure	20,82	33,86
Grubengas	7,24	4,28
Wasserstoff	3,16	0,24
Stickstoff	12,67	13,16
Kohlenstoff	1,82	1,62
Wasserdampf	25,34	16,87
-	100,00	100,00

Wie oben erwähnt, wurden die Sprenggefässe mit 10 Grm. Schiesswolle gefüllt, welche einer genauen Messung zufolge ein Gasquantum von 5740 Kubikcent. bei 0° und 1 Millim. Druck lieferten. Der Inhalt der Bombe ist nämlich bei 16° und 0,7382 Millim. Druck 5292 Kubikcent., die bis zu diesem Drucke ausströmende Gasmenge betrug 2939 Kubikcent., folglich gaben 10 Grm. Schiesswolle 8231 Kubikcent. bei 16° und 0,7382 Millim. Druck. Berechnet man aus den Resultaten der Analyse das Gasquantum, so ergiebt sich, dass 10 Grm. Schiesswolle 5764,2 Kubikcent. Verbrennungsgase liefern, was mit der wirklichen Messung genügend übereinstimmt.

Vergleicht man die Resultate der eben angeführten Analyse mit jenen der obigen in der Torricelli'schen Leere vorgenommenen, so ergiebt sich: 1) Dass die Verbrennungsgase in beiden Fällen wegen ihres grossen Gehalts an Kohlenoxyd brennbar sind. 2) Dass die im luftleeren Raum erzeugten Gase eine bedeutende Menge Stickoxydgas enthalten, während beim Verbrennen der Schiesswolle unter dem richtigen Widerstande die Stickstoffverbindung zu Gunsten der im Grubengase vorkommenden Kohle und des Wasserstoffs desoxydirt wird, und hierdurch eine Vermehrung des Kohlenoxyds, der Kohlensäure, des Wassers und eine Abscheidung freien Wasserstoffs veranlasst. Hieraus folgt, dass die rothen, sogenannten Schiesswolldämpfe niemals auftreten können, wenn die ganze Schiesswolle in dem Augenblick abgebrannt ist, wo sie den ihr gesetzten Widerstand zu beseitigen beginnt. Beide Thatsachen haben bei der Verwendung der Schiesswolle zu Sprengwirkungen eine praktische Bedeutung.

II. Analyse der Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers. Nachdem durch diese Versuche festgestellt war, dass der Druck von erheb-

lichem Einfluss auf die Natur der Verbrennungsprodukte der Schiesswolle ist, erschien es angemessen, zu untersuchen, wie sich das Schiesspulver unter gleichen Umständen verhält. Da die Untersuchungen aber nur militärischen Zwecken gewidmet waren, so konnte der Verf. nur das österreichische Gewehr- und Geschützpulver analysiren, und somit kann man nur einen oberflächlichen Vergleich mit den Resultaten von Bunsen 1) anstellen, welche sich bekanntlich auf frei abbrennendes Jagdpulver beziehen.

Das Verbrennen des Schiesspulvers geschah in ganz derselben Art und Weise in der luftleer gepumpten Bombe, wie das Verbrennen der Schiesswolle, mit dem Unterschiede jedoch, dass wegen der geringeren Wirkung des Pulvers und um ein gleich grosses Quantum Gas zu erhalten, der Ladungsraum der Sprenggefässe grösser, hingegen die Wanddicke derselben kleiner sein musste, als bei den Sprenggefässen der Schiesswolle. Die Aushöhlung des Deckels wurde mit Mehlpulver angefüllt. Die procentische Zusammensetzung der genannten zur Untersuchung verwendeten zwei Pulversorten, verglichen mit dem von Bunsen analysirten Jagdpulver, war folgende:

		Geschütz- pulver	Gewehr- pulver	Jagdpulver nach Bunsen
	Salpeters, Kali	73,78	77,15	78,99
Kohle .	Schwefel	12,80	8,63	9,84
	/ Kohlenstoff	10,88	11,78	7,69
	Wasserstoff	0,38	0,42	0,41
	Sauerstoff	1,82	1,79	3,07
	Asche	0,31	0,28	0,00
	_	100,00	100,00	100,00

Zur qualitativen Analyse der Verbrennungsprodukte wurden zwei Cylinder mit den zwei Pulvergattungen gefüllt, luftdicht verschlossen und nach einander auf die bekannte Weise in der luftleer gepumpten Bombe zur Explosion gebracht. Für beide Pulvergattungen ergab sich an festem Rückstand: 1) schwefelsaures Kali, 2) kohlensaures Kali, 3) unterschwefligsaures Kali, 4) anderthalb-kohlensaures Ammoniak, 5) Schwefel, 6) Kohle, 7) Schwefelkalium; letzteres zeigte sich in dem Gewehrpulver nur in äusserst geringen Spuren. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte bestanden aus: 1) Stickstoff, 2) Kohlensäure, 3) Kohlenoxyd, 4) Wasserstoff, 5) Schwefelwasserstoff, 6) Grubengas und einer sehr geringen Menge einer Schwefelkohlenstoffverbindung, welche durch den Geruch deutlich als die bei den Schiesswollgasen bereits erwähnte Verbindung zu erkennen war. Der ganze Gascomplex ist farblos und mit keinerlei Rauch oder Dampf erfüllt.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 129; 1858 p. 158.

Die quantitative Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte beider Pulversorten nach Gewichtsprocenten, zusammengestellt mit den analytischen Resultaten Bunsen's, ergab sich wie folgt:

		0	
	Gewehr-	Geschütz-	Jagdpulver
	pulver	pulver	nach Bunse
Schwefelsaures Kali	36,17	36,95	42,27
Kohlensaures Kali	20,78	19,40	12,64
Unterschwefligs, Kal	i 1,77	2,85	3,27
Schwefelkalium		0,11	2,13
Schwefelcyankalium	_		0.30
Salpeters. Kali	_	_	3,72
Kohle	2,60	2,57	0,73
Schwefel	1,16	4,69	0,14
3 <sub>2</sub> -kohlens. Ammoni	ak 2,66	2,68	2,86
Stickstoff	10,06	9,77	9,98
Kohlensäure	21,79	17,39	20,12
Kohlenoxyd	1,47	2,64	0,94
Wasserstoff	0,14	0,11	0,02
Schwefelwasserstoff	0,23	0,27	0,18
Sauerstoff			0,14
Grubengas	0,49	0,40	_
Verlust	0,68	0,19	
	100,00	100,00	100,00

Kubikcent. Kubikcent. Kubikcent. Kubikcent. Gasmenge per Grm. Pulver 226,59 206,91 190,00

Ein Vergleich dieser Resultate ergiebt, dass im Wesentlichen die Verbrennungsprodukte beim Pulver von der Art, wie ihre Verbrennung geschieht, wenig abhängig sind; dass aber die Zusammensetzung des Pulvers von Einfluss ist, mag schon daraus zu entnehmen sein, dass bei Bunsen's Pulver, welches viel Salpeter enthält, im Rückstand gegen 4 Proc. Salpeter wieder zu finden ist, sowie andererseits im Rückstande des Geschützpulvers, welches weniger Salpeter enthält, nahezu 7 Proc. Schwefel und Kohle unverbrannt abgeschieden wurden. Auffallender noch ist die Einwirkung der Dosirung auf die gasformigen Verbrennungsprodukte. Man sieht, dass dort, wo der reducirende Körper überwiegend ist, auch die Verbrennung des Kohlenstoffs unvollkommener vor sich geht. Während die Gase des Jagdpulvers nur 3 Proc. Kohlenoxyd enthalten, hat das Geschützpulvergas gegen 10 Proc. dieser Gasart; in demselben Sinne wächst auch die Quantität des Wasserstoffs und des Grubengases, so dass das Geschützpulver gegen 20 Proc. brennbare Gase enthält. Es darf daher gar nicht Wunder nehmen, wenn man, wie es der Versuch gezeigt hat, die Gase des Geschützpulvers, wie jene der Schiesswolle, mit einem brennenden Span anzünden kann.

Es dürfte vielleicht keiner Schwierigkeit unterliegen, aus den Ergebnissen der Analyse den Weg zu einer richtigen Dosirung des Pulvers anzubahnen, doch zieht es die Praxis vor, in dieser Hinsicht ihren eigenen empirischen Weg zu wandeln. Jedenfalls mögen jedoch diese Ergebnisse als neuer Beleg gelten für die Unrichtigkeit der in vielen chemischen Lehrbüchern und beinahe allen artilleristischen Anstalten verbreiteten Ansicht: das Pulver müsse bei der Verbrennung zu Schwefelkalium, Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Wenn die Praxis keine anderen zwingenden Gründe zur Basis ihrer Dosirung besitzt, als die Möglichkeit, dass diese Verbrennungsprodukte entstehen können, so ist es gewiss gerechtfertigt durch experimentelle Untersuchungen beweisen zu wollen, dass diese Verbrennungsprodukte selbst unter den Verhältnissen, wie die Verbrennung in der Praxis geschieht, niemals allein entstehen können, ja dass sogar eines derselben, das Schwefelkalium, in sehr vielen Fällen sich gar nicht bildet.

W. Netke 1) theilt die Resultate der Versuche T. J. Rodman's über die Spannung der Pulvergase mit. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Abel?) macht Mittheilungen über die von v. Lenk dargestellte verbesserte Schiessbaumwolle. In chemischer Beziehung weicht v. Lenk's Schiessbaumwolle von der gewöhnlichen käuflichen Schiessbaumwolle dadurch ab, dass sie aus einer bestimmten, sich stets gleich bleibenden chemischen Verbindung besteht; es ist der von Hadon zuerst beschriebene und von den Chemikern Trinitrocellulose genannte Körper (C<sub>19</sub>H<sub>7</sub> (3NO<sub>4</sub>) O<sub>10</sub>)<sup>3</sup>), während bekanntlich Schiessbaumwolle des Handels eine wechselnde Zusammensetzung hat, indem bei der gewöhnlichen Darstellung die Umwandlung in den obigen Körper nur theilweise vor sich geht. Bei der Darstellung der v. Lenk'schen Schiessbaumwolle, welche sich - nebenbei gesagt zur Bereitung von Collodium nicht eignet, sind die Hauptbedingungen: die Baumwolle zuerst gut zu reinigen und vollständig auszutrocknen. nur die stärksten Säuren des Handels zu verwenden, der ersten Behandlung mit Säure eine zweite mit einer neuen Quantität gleich starker Säure folgen und die Mischung 48 Stunden lang stehen zu lassen: ferner die Schiessbaumwolle nach dem Auspressen der Säure von allen noch anhängenden Theilen der letzteren durch Waschen mit Wasser vollständig zu befreien, was mehrere Wochen in Anspruch nimmt. Werden die genannten Bedingungen genau eingehalten, so erhält man ein Produkt, welches von den fehlerhaften Eigenschaften der bisher

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1862 p. 548; Dingl. Journ. CLXVII p. 21; Polyt. Centralbl. 1863 p. 537.

<sup>2)</sup> Abel, Répert. de chimie appl. 1863 p. 388-397; im Auszuge Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 417; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1645.

<sup>3)</sup> Ueber die Constitution der Schiessbaumwolle vergl. Blondeau, Compt rend. LVI p. 220.

dargestellten Praparate völlig frei ist. Eine Probe dieser neuen Schiessbaumwolle hat sich während 15 Jahren unverändert erhalten. Sie entzündet sich erst bei einer Temperatur von 1360 C., nimmt aus der Luft nur wenig Feuchtigkeit auf, hinterlässt nach dem Verbrennen wenig Asche und bildet keinen Rauch. Auch greifen die beim Verbrennen im verschlossenen Raum sich bildenden Gase, bestehend nach Karolyi aus Stickstoff, Kohlensaure, Kohlenoxyd, Wasser, etwas Wasserstoff und leichtem Kohlenwasserstoff, die Schiesswaffen nicht an und üben auch keinen schädlichen Einfluss auf die dieselben bedienende Mannschaft aus, welcher Vorwurf sowol die käufliche Schiessbaumwolle als auch das Schiesspulver trifft. Ferner ist die Bereitung der Schiessbaumwolle im Vergleich zu der des Schiesspulvers weniger gefahrvoll, indem die Substanz bis auf den Zeitraum während des Trocknens beständig unter Wasser ist; überdies könnte auch die Aufbewahrung im Grossen unter Wasser geschehen, da sich die v. Lenk'sche Schiessbaumwolle im Wasser unverändert erhält und man blos nöthig hätte, den augenblicklichen Bedarf zu trocknen. Gebrauch der Schiessbaumwolle eine langsamere Verbrennung zu erzielen, empfiehlt v. Lenk dieselbe nach dem Auswaschen der Säure noch mit einer Lösung von Wasserglas zu behandeln, wobei sie nach dem Trocknen um etwa 3 Proc. an Gewicht zunehmen würde.

Was den mechanischen Effekt anbelangt, so scheinen die aus dieser Schiessbaumwolle durch Verbrennung erzeugten Gase eine grössere Wirkung hervorzubringen, als die Gase des Schiesspulvers, was in Anbetracht der niederen Temperatur, bei welcher die Verbrennung der Schiessbaumwolle vor sich geht, sehr auffallend ist, sich aber aus der Thatsache erklärt, dass bei Anwendung von Schiesspulver 68 Proc seines Gewichts ohne Wirkung bleiben, und dass diese 68 Proc. nicht nur verloren gehen, sondern auch noch einen Theil des mechanischen Effekts der übrig bleibenden 32 Proc. unnütz für sich in Anspruch nehmen, während im Falle der Schiessbaumwolle die ganze angewendete Menge zur Wirkung kommt. Ein anderer Vortheil der letzteren besteht in dem Umstand, dass je nach der Behandlung derselben die Schnelligkeit der Explosion vergrössert oder vermindert und z. B. von 1 Fuss per Sekunde auf 1 Fuss in 1/1000 Sekunde gebracht werden kann. Es ist klar, dass, wenn die ganze in Anwendung gebrachte Menge gleichzeitig und plötzlich explodirt, der grösstmögliche dynamische Effekt erzielt wird, indem das Ganze vollständig in Gasform übergeht, ehe die Bewegung erfolgt. Diese Bedingung wird durch möglichste Verengerung des Raumes, in welchen die Schiessbaumwolle eingeschlossen wird, erreicht und kommt bei Verwendung derselben zum Sprengen von Felsen und für Minen in Betracht. Zum Gebrauch für Schiesswaffen muss im Gegentheil die Schnelligkeit der Explosion

gemindert werden, was man dadurch erreicht, dass man das Volum der Schiessbaumwolle durch mechanische Ausdehnung, so wie auch den Raum, in welchen sie eingeschlossen wird, vergrössert, wodurch man es sogar dahin bringen kann, dass die Verbrennung eine eben so langsame ist, als die des Schiesspulvers. Nach den Erfahrungen v. Lenk's bringen im Allgemeinen 11 Pfd. Schiessbaumwolle, in einem Raume von 1 Kubikfuss eingeschlossen, eine den Bedingungen gewöhnlicher Schiessgewehre entsprechend stärkere Wirkung hervor als eine denselben Raum einnehmende Menge von 50-60 Pfd. Schiessgewehre sowol als Geschosse erfordern aber ic nach ihrer Verschiedenheit verschiedene Stärken von Patronen. Schiessbaumwolle zeigt sich praktisch am wirksamsten, wenn sie im Gewicht von 1/4 bis 1/3 der sonst angewendeten Pulvermenge und in einem Volum von 11/10 der Länge der Pulverpatrone verwendet wird. Nicht weniger von Bedeutung für die Wirksamkeit der Schiessbaumwolle ist die Art und Weise, wie die Fäden zu einem Ganzen vereinigt werden. Zum Gebrauch für Schiessgewehre wird sie zu Fäden versponnen (bei welcher Form die Verbrennung an der Luft nicht schneller als im Verhältniss von 1 Fuss per Secunde fortschreitet) und diese in cylindrische Stücke von verschie ener Grösse verwebt, aus welchen man dann die Patronen für gewöhnliche gezogene Büchsen fertigt, indem man sie der erforderlichen Länge entsprechend zuschneidet und in steife Pappdeckel-Cylinder einschliesst. (Bei dieser Form ist die Schnelligkeit der Verbrennung an der Luft 10 Fuss per Secunde.) Auch zum Füllen von Bomben dient dieselbe Cylinderform. Zum Sprengen von Felsen und für Minenzwecke wird die Schiessbaumwolle in Taue bis zu 2 Zoll im Durchmesser geflochten, die im Innern hohl gelassen werden. Patronen für Kanonen werden direkt aus dem Schiessbaumwollegarn durch Aufwickeln auf Spulen, welche aus hohlen Rohren von Papier oder Holz bestehen, gefertigt, und daraus Spindeln, ähnlich denen in den Spinnereien gebrauchten, gebildet. Zum Zweck von Zündschnüren wird das oben beschriebene cylindrische Gewebe in Röhren von Kautschuk-Leinwand eingeschlossen.

Da die Schiessbaumwolle beim Verbrennen keinen Russ bildet. setzt sich in den Geschützen nur wenig Unreinigkeit ab, es braucht daher bei deren Construktion weniger Spielraum für die Geschosse gelassen zu werden, als bei Anwendung von Pulver der Fall ist. Praktische Versuche zeigten in der That, dass, wenn die Ladung aus Schiessbaumwolle bestand, ohne Unterbrechung 100 Schüsse, wenn sie aus Schiesspulver bestand, dagegen nur 80 abgefeuert werden konnten; dabei ist die Erhitzung im ersteren Falle so gering, dass mittelst eines Sechspfünders innerhalb 34 Minuten 100 Schüsse abgefeuert werden konnten, ohne dass die Temperatur des Geschützes höher als

f

500 C. stieg, und dass das Feuern ohne Nachtheil sogap bis zu 180 Schüssen fortgesetzt werden konnte, während bei Anwendung von Schiesspulver bei 100 Schüssen, welche 100 Minuten erforderten, die Temperatur schon so gesteigert war, dass Wasser rasch auf den Geschutzen verdunstete. Ferner ist der Rückschlag der Geschütze bei einem Schusse mit Schiessbaumwolle nur 2/3 so stark, als bei einem Schusse mit Schiesspulver. Auch hinsichtlich der der Kugel mitgetheilten Schnelligkeit zeichnet sich die Schiessbaumwolle vortheilhaft vor dem Schiesspulver aus: Bei einer Ladung mit 131/2 Unzen Schiessbaumwolle (Krupp'sche Gussstahlkanone) ergab sich nämlich eine Schnelligkeit von 1563 Fuss per Sekunde, mit der gewöhnlichen Ladung von 30 Unzen Schiesspulver jedoch nur 1338 Fuss. lebrte die Erfahrung, dass für Schiessbaumwolle leichtere und kürzere Geschosse ohne Nachtheil verwendet werden können und dass selbst nach Abfeuern von 1000 Schüssen noch keine Spur von Abnützung sich bemerklich macht. Endlich zeigte sich auch die zerstörende Wirkung der Bomben bei einer Ladung mit Schiessbaumwolle viel grösser, als bei einer Ladung mit Schiesspulver, indem dieselben im ersteren Falle mit Bildung einer weit grösseren Menge von Fragmenten zerplatzten. In gleicher Weise leistet beim Sprengen von Felsen 1 Gewichtsth, Schiessbaumwolle eben so viel, als 6,274 Gewichtsth. Schiesspulver, wobei sich herausstellte, dass die Stärke der Explosion mit dem Widerstande, den das Gestein bietet, zunimmt.

Sollten sich diese Thatsachen durch die weiteren Versuche, welche die englische Regierung zur Feststellung derselben angeordnet hat, bestätigen, so wird wol das Schiesspulver in seinen hauptsächlichsten Verwendungen der Schiessbaumwolle Platz machen müssen, sobald sich die Preise der Baumwolle wieder billiger stellen.

Bennets 1) stellt ein neues Schiesspulver auf folgende Weise dar. Er mischt die Bestandtheile des Schiesspulvers, Salpeter, Schwefel und Kohle, zu Kalkmilch, lässt diese Mischung in einer Mühle zu einer steifen Paste verarbeiten und zerschneidet letztere vermittelst Walzen in Bänder von dreieckigem Querschnitt. Diese Bänder laufen über endlose weitmaschige Drahtnetze, wo sie durch die Wärme von Dampf- oder Heisswasserröhren grossentheils getrocknet werden. Durch das hierbei stattfindende Zerbröckeln wird die weitere Zerkleinerung sehr erleichtert; diese ist ganz gesahrlos, da sie mit dem noch nicht völlig ausgetrockneten Pulver vorgenommen wird. Das fertige Pulver besitzt ein festes Korn. Der Kalk, welcher nicht

<sup>1)</sup> Bennets, Bullet. de la société d'encouragement 1862 p. 695; Moniteur scientif. 1863 p. 433; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 69; Polyt. Centralbl. 1863 p. 409; Chem. Centralbl. 1863 p. 944.

nur diese Festigkeit des Korns bewirkt, sondern dasselbe auch vor dem Feuchtwerden schützt, kann auch durch Gyps oder guten Cement ersetzt werden. Zu Sprengpulver benutzt der Verf. eine Mischung von 65 Th. Salpeter, 18 Th. Kohle, 10 Th. Schwefel und 7 Th. Kalk.

J. Kellow und H. Short 1) haben sich die Bereitung von Sprengpulver aus salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron, chlorsaurem Kali, Sägespänen, Lohe (einer der beiden Substanzen oder beide gemengt) und Schwefel (in England) patentiren lassen und theilen folgende Darstellungsweisen und Mischungsverhältnisse mit. das salpetersaure Kali und Natron zugleich mit dem chlorsauren Kali in kochendem Wasser in einem Kessel auf, trägt nach 5 Minuten langem Sieden die Lohe oder die Sägespäne oder ein Gemenge der beiden Stoffe in die Lösung ein und lässt sie letztere völlig einsaugen, mischt dann gut durch einander, bringt die Mischung in einen Trog, fügt Schwefelblumen hinzu, mischt nochmals und trocknet schliesslich die Die Lohe wird entweder blos abgesiebt und nur der feinere Theil derselben benutzt, oder sie wird gemahlen. Das so erhaltene Sprengpulver explodirt sehr plötzlich und ist geeignet zur Füllung von Felsen- und Gesteinspalten u. s. w., wo eine Einstampfung nicht geschehen kann. Das Pulver entzündet sich beim Einstampfen und die Verf. empfehlen, die Menge des chlorsauren Kalis nicht über 25 Proc. des Pulvers zu erhöhen. Um ein starkes, aber beim Einrammen nicht explodirendes Pulver darzustellen, lösen die Verf. die beiden Nitrate allein (ohne das chlorsaure Kali) in kochendem Wasser auf, lassen diese Lösung von der Lohe u. s. w. absorbiren und giessen hierauf die gesondert bereitete Lösung des chlorsauren Kalis kochend heiss darüber. Die weitere Mischung, Einmengung des Schwefels und Trocknung erfolgt wie oben. Um drittens ein noch langsamer wirkendes Pulver zu erhalten, mischen sie das chlorsaure Kali nicht im gelösten Zustande, sondern als feines Pulver bei. Zur Bereitung von schwachem Pulver lassen sie das chlorsaure Kali oder das salpetersaure Kali oder beide Salze weg. Die Mischungsverhältnisse für 100 Pfd. Pulver sind: 30 Quart Wasser zur Auflösung, 30 Pfd. Natronsalpeter, 8 Pfd. Kalisalpeter, 12 Pfd. chlorsaures Kali, 10 Pfd. Schwefel und 46 Pfd. Lohe und Sagespäne; oder 30 Quart Wasser, 36 Pfd. Natronsalpeter, 4 Pfd. Kalisalpeter, 6 Pfd. chlorsaures Kali, 10 Pfd. Schwefel und 50 Pfd. Lohe und Sägespäne. Für ein höchst kräftiges Pulver vermindern die Verf. die Menge des salpetersauren Natrons und vermehren die des chlorsauren Kalis, und fügen letzteres nach der Mischung der Salpetersäuresalze mit der Lohe in der Form eines fei-

<sup>1)</sup> J. Kellow u. H. Short, London Journ. of arts 1863 p. 100; Polyt. Centralbl. 1863 p. 553.

ŗ

nen Pulvers oder in Lösung zu. Ein Pulver von ebenfalls sehr grosser Kraft erhielten sie, indem sie 20 Pfd. Kalisalpeter und 10 Pfd. Natronsalpeter in warmem Wasser lösten, 46 Pfd. Lohe zusetzten und über dem Feuer gut mischten, hierauf die Masse in einem Trog mit 10 Pfd. gepulvertem chlorsauren Kali übersiebten, durch einander rührten, endlich 10 Pfd. Schwefelblumen zufügten und damit vermengten.

A. V. Newton 1) liess sich ein verbessertes Sprengpulver (für England) patentiren. Um eine weniger plötzlich eintretende und regelmässiger verlaufende Explosion des Sprengpulvers zu erzielen, empfiehlt der Genannte, den Salpeter des Pulvers ganz oder theilweise durch salpetersauren Baryt 2) (oder auch durch salpetersauren Strontian oder salpetersaures Bleioxyd) zu ersetzen. Darstellung des salpetersauren Baryts bereitet man sich zunächst Chlorbarium, indem man Witherit durch Salzsaure zersetzt oder Schwerspath (schwefelsauren Baryt) mit Kohle glüht und das dadurch entstehende Schwefelbarium durch Salzsäure oder durch Manganchlorür (den Rückstand von der Chlorbereitung) zerlegt; oder indem man direkt ein Gemenge von Manganchlorur, schwefelsaurem Barvt und Kohle glübt, oder endlich ein Gemisch von Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryt erhitzt. Das auf irgend eine Weise erhaltene Chlorbarium löst man in heissem Wasser auf und wandelt es durch Zufügen einer Lösung von Chilisalpeter in salpetersauren Baryt um, welcher beim Abkühlen der Lösung auskrystallisirt und durch Waschen mit Wasser leicht rein zu erhalten ist 3). Die Darstellung des Sprengpulvers geschieht auf die gewöhnliche Weise. Als eine vortheilhafte Mischung giebt der Genannte an, auf 77 Th. salpetersauren Baryt 21 Th. Holzkohle und 2 Th. Salpeter zu nehmen. Der Salpeter wird in Wasser gelöst und mit der Lösung die Holzkohle besprengt; er vermehrt die Verbrennlichkeit derselben und erhöht die Wirkung des Pulvers. Um die Entzündlichkeit des Pulvers noch zu vergrössern, soll man das gekörnte und noch feuchte Pulver mit gewöhnlichem Pulver überpudern, so dass die Körnchen eine Ueberkleidung von letzterem erhalten.

<sup>1)</sup> A. V. Newton, London Journ. of arts 1863 p. 29; Polyt. Centralbl. 1863 p. 829; Polyt. Notizbl. 1863 p. 217.

Der salpetersaure Baryt wurde schon früher (Jahresbericht 1855
 111) von mir als Ersatz des Kalisalpeters in der Pulverfabrikation vorgeschlagen.

W.

<sup>3)</sup> Vielleicht kann man den Barytsalpeter auch vortheilhaft nach der gewöhnlichen Methode der Salpeterbildung aus kohlensaurem Baryt darstellen.

R. O. Doremus und B. L. Budd 1) liessen sich Verbesserungen in der Fabrikation von Schiesspulver zur Patronenerzeugung (für Bayern) patentiren. Diese Verbesserungen haben zum Zweck, 1) das gewöhnliche körnige Schiesspulver, wie dasselbe im Handel vorkommt, in eine feste Masse zu verwandeln, die zur Verwendung für Patronen und zu anderen Zwecken sich eignet: 2) der auf diese Weise gebildeten Ladung der Patrone das Princip der Acceleration zu ertheilen; 3) die Erzeugung von fester Munition durch Befestigung der Ladung auf der blossen Kugel oder dem Tabot. Es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, eine Patrone aus körnigem Pulver herzustellen, welche, ohne in einer Hülse von Papier, Wollstoff oder dergl. zu stecken, dennoch ihre richtige Form unter normalen Verbältnissen des Transports und Handhabens behalten sollte. In allen diesen Versuchen galt jedoch die Anwendung irgend eines zusammenklebenden Materials als leitender Grundsatz, oder das Pulver wurde mit irgend einer feuchten Substanz genässt, wenn es auch hiervon nicht immer aufgelöst wurde; und alle Methoden sind bisher durchgefallen, weil entweder eine Materie zugefügt wurde, die zur Entwickelung der Kraft des Pulvers nicht nothwendig war und hierdurch beim Anbrennen ein lästiges Residuum znrückblieb oder das Verbrennen anderweitig beeinträchtigt wurde. Die Patentträger baben nun ermittelt, dass das körnige Pulver die erwünschte Gestalt durch einfaches Comprimiren in passend gestalteten Formen oder Mulden annehmen und behalten kann. Um Patronen nach obigem Princip zu präpariren, werden verschiedene Grade Druck angewendet, je nach der Beschaffenheit des Feuergewehrs, bei welchem sie zur Benutzung kommen, wie der Körnung des Pulvers und des zu schleudernden Geschos-Um eine Patrone, z. B. für eine 6pfündige Kanone, herzustellen, bei welcher 11/4 Pfd. Pulver eine Ladung constituiren würde, muss eine cylindrische Form aus passendem Metall, Messing z. B., gemacht werden, dessen Leere eine solche ist, dass die darin zu bildende Patrone leicht in die Kanone eingehen kann. 11/4 Pfund Pulver werden sonach in die Form gelegt und der Kolben aufgesetzt. Der Druck wird mittelst irgend einer passenden Vorrichtung, wie z. B. einer hydraulischen Presse, so lange ausgeübt, bis das Pulver durch eine Kraft, gleich ungefähr 300 Centnern, comprimirt worden ist. Kolben wird dann entfernt und die Masse herausgenommen, wornach man finden wird, dass das Pulver zu einer festen kompakten Masse geworden ist, die ohne Gefahr des Zerbröckelns gehandhabt werden kann, und in deren Gestalt die körnige Formation des Pulvers noch

<sup>1)</sup> R. O. Doremus u. B. L. Budd, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1863 p. 222; Polyt. Notizbl. 1863 p. 222.

immer vorherrscht. Bei Erzeugung von Ladungen, die verschiedene Grade Entzündbarkeit in einer und derselben Patrone haben sollen. muss das Pulver in verschiedenen Theilen in die Form eingelegt werden, so z. B. zur Erzielung von 8 Graden Entzündbarkeit muss das Pulver, wenn es durchgehends die gleiche Qualität besitzt, in 3 Portionen getheilt werden, wovon die eine in der Form einem Druck von 500 Centnern ausgesetzt werden muss, hierauf wird die zweite Portion eingelegt und ein Druck von 400 Centnern ausgeübt, und hiernach die dritte Portion unter 300 Centner Druck. Das ganze Pulver ist sodann zu einem Körper geworden, der drei verschiedene Schichten hat, wovon jede einen anderen Grad Entzündbarkeit besitzt, wobei der dem höchsten Drucke ausgesetzt gewesene langsamer verbrennen wird, als die anderen. Es wird daher nur nöthig sein, die Fläche der Bohrung irgend einer Kanone von anderer Grösse und die zu deren Ladung benöthigte Quantität Pulver zu kennen, um den zur Herstellung von Patronen mit demselben oben beschriebenen Entzündungsgrad erforderlichen Druck zu bestimmen. Insofern jedoch als die Verwendung von Patronen aus gepresstem Pulver und die zu erzielenden Resultate sehr mannichfaltig sind, müssen die Gestalten der Formen und der ausgeübte Druck variiren. Das Pulver zu Accelerationsladungen kann ebenfalls verschiedene Grade der Feinheit oder der Stärke besitzen, und einem durchweg gleichen Druck ausgesetzt werden. Der dritte Theil der von den Patentträgern in Anspruch genommenen Verbesserungen besteht darin, einer auf obige Weise erzeugten Ladung eine Kugel zuzufügen, ohne Benutzung von Papier oder irgend welcher Hülse. Wenn für Kleingewehre bestimmt und eine Minié-Kugel benutzt wird, kann die Kugel in die Form gelegt, mit dem Spitzende nach unten, die nöthige Quantität Pulver eingeschüttet, und das Ganze dem Druck ausgesetzt werden. Das Pulver wird sogleich die richtige Festigkeit erlangen und, in den hohlen Raum der Kugel eingehend, sich an dieser mit hinreichender Kraft ansetzen. Die Kugel kann auch mit einem vorstehenden Stift gegossen und das Pulver um diesen herum comprimirt werden, eben so wie das Pulver auf einem Tabot oder grossen Geschoss auf gleiche Weise befestigt werden kann. Wenn es nöthig erscheint, kann das Pulver jederzeit mit Leichtigkeit in den körnigen Zustand wieder versetzt werden, ohne dabei Schaden zu leiden.

Nach den Mittheilungen von Storer<sup>1</sup>) stellt Doremus in den Vereinigten Staaten (wie oben erwähnt) seit einiger Zeit Patronen nach einem eigenthümlichen Verfahren dar, welches darin besteht, auf der Kugel das Pulver stark zu comprimiren, so dass es fest wird. Es

<sup>1)</sup> Répert. de chim. appl. 1863 p. 91.

lässt sich dem Pulver auf diese Weise jede beliebige Form geben. Diese Cylinder von comprimirtem Pulver bedürfen keiner Hülle als Schutz gegen die Feuchtigkeit; sie lassen sich leichter transportiren, weil sie weniger Platz beanspruchen als das gewöhnliche gekörnte Pulver, und sind auch keinem so grossen Verlust unterworfen, wie letzteres auf dem Transport. Dorn bach überzieht diese Patronen mit einer Collodiumschicht; diese Hülle schützt vor Feuchtigkeit, ist selbst entzündlich und macht folglich das Abbeissen oder das Zerreissen der Patrone beim Laden des Gewehres oder des Geschützes entbehrlich. Eine in ökonomischer Hinsicht wichtige Folge dieser condensirten Patronen wird sein die Möglichkeit der Anwendung anderer Nitrate als des Kalisalpeters zur Pulverfabrikation. Craig schlagt deshalb zur Anfertigung von obigen Patronen die Anwendung von Kalk- und Magnesiasalpeter vor. Diese Nitrate sind weit billiger zu beschaffen als der Kalisalpeter, können aber in Folge ihres hygroskopischen Verhaltens nicht zur Fabrikation des gekörnten Pulvers Anwendung finden, weil die Körner durch das Feuchtwerden ihre Leichtentzundlichkeit ver-Ueberzieht man die Patronen aber mit einer wasserlieren würden. dichten Schicht, so kann man in einem trockenen Klima und namentlich während der Winterkälte mit den zerfliesslichen Nitraten ohne Umstände und Schwierigkeiten arbeiten. Es sei hierbei bemerkt, dass man neuerdings in England Sprengpulver mittelst Natronsalpeter darstellt; um nun die Hygroskopicität dieser Salze unschädlich zu machen, setzt man ein indifferentes Salz zu, welches begierig Wasser aufnimmt, ohne jedoch die atmosphärische Feuchtigkeit aufzunehmen. ches Salz ist wasserfreies schwefelsaures Natron, von welchem man 10 bis 18 Proc. zum Pulver setzt. In dem Grade, als der Natronsalpeter Feuchtigkeit aufnimmt, nimmt das Sulfat das Wasser auf und verwandelt sich in wasserhaltiges Sulfat. Letzteres ist aber ein sich trocken anfühlendes Salz. Das Pulver wird daher nicht feucht und hehält seine Entzündlichkeit bei.

Ueber die Wirksamkeit der Bucher'schen Feuerlöschdosen<sup>1</sup>) ist von M. Dorn<sup>2</sup>) (Obmann der Feuerwehr in Chemnitz) folgendes Protokoll veröffentlicht worden. In einer Wachstuchfabrik gerieth Abends 8 Uhr in dem Trockensaale eines der Fabrikgebäude eine Partie von etwa 150 Stück Wachstuch in Brand. Das fragliche Gebäude besteht nur in Erdgeschoss, hat Backsteinwände und Ziegeldach. Der Brandraum war ein Trockensaal, der einen Theil des Gebäudes bildend, 22 Ellen lang, 22 Ellen breit und 9 Ellen hoch. Auf

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 133; 1858 p. 171; 1859 p. 186.

<sup>2)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 232; Polyt. Notizbl. 1863 p. 169.

der einen Seite, nahe der Decke, sind 4 Fenster à 2º Quadratellen Die Decke ist Lehmpressdecke. In der Scheidewand zwischen diesem Saale und dem anderen Raume des Gebäudes ist eine grosse Thur, 4 Ellen breit und 5 Ellen hoch. Die Heizung in diesem Trockensaale wird bewirkt durch einen aus eisernen Rohren bestehenden Feuerungskanal; die Hitze in dem Lokale ist zwischen 25 und 500 C. Trotz der schnell herbei eilenden Hilfe war es doch nicht möglich, das Feuer zu bewältigen. Da die Thür nicht geöffnet werden konnte, sowol deshalb, um dem Feuer durch Hinzutritt der Luft keine Nahrung zu geben, als auch weil die Thür zu seitwarts vom Feuerherd lag, wurde ein Loch durch die Wand gehackt und dadurch der Spritzenschlauch geleitet. Allein auch dieses war vergebens, das Feuer griff in dem Raume mehr und mehr um sich, und da bereits die Balken anfingen zu brennen, so stand jeden Augenblick zu befürchten, dass die Flammen durch die Decke brechen würden, in welchem Falle jede Rettung des Gebäudes unmöglich gewesen wäre. Nachdem endlich nach 4stündigem Kampfe der Spritzen beinahe jede Hoffnung auf die Bewältigung des Feuers verschwunden war, wurden zwei Bucher'sche Feuerlöschdosen, die aus der Stadt herbeigeholt waren, in den Brandraum geworfen, die eine durch das in die Wand gehackte Loch, die andere durch die Thür. Nach kaum 10 Minuten (obgleich nach der Bucher'schen Gebrauchsanweisung erst nach 1/2 bis 1 Stunde dies eintreten konnte) wurde die Thur geöffnet, und es fand sich zu Aller Erstaunen, dass das Feuer vollständig erstickt war, so dass auch kein Funke mehr glimmte. Es war dies um so mehr zu bewundern, da bereits alle Fenster gesprungen waren und von den 150 Stück Wachstuch 120 Stück sich im vollsten Feuer befanden, die eine furchtbare Glut gaben, so dass die Unterzugsbalken bereits eine Elle tief verbrannt waren.

Ein prächtiges grünes Feuer zu pyrotechnischen Zwecken erhält man nach W. Crookes 1) durch Mischen von

8 Th. chlorsaurem Thallium,

2 Th. Calomel

1 Th. Harz.

Ueber die Temperaturdifferenzen, bei welchen leicht feuerfangende Körper sich entzünden, hat R. Böttger<sup>2</sup>) in einer der Sitzungen des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M. interessante Mittheilungen gemacht, die von grossem praktischen Interesse sind. Er wies unter andern durch Anstellung

<sup>1)</sup> W. Crookes, Chemical News, Oct. 1863 p. 55; Répert. de chim appl. 1863 p. 438.

<sup>2)</sup> Polyt. Notizbl. 1863 p. 239.

einer Reihe sehr instruktiver Versuche nach, wie die ausserordentlich niedrige Entzündungstemperatur, so wie das Verbrennungsprodukt des Phosphors verhindere, dass dünne, locker aufgeschichtete Tannenspäne durch brennenden Phosphor sich entzünden; zeigte, wie man die Flamme von brennendem Schwefel durch Aufschütten von Schiesspulver auslöschen könne; wie eine stark glühende Kohle im Aetherdampfe zu glühen aufhöre, im Schwefelkohlenstoffdampfe dagegen diesen letzteren entzünde und wie locker aufgehäuftes Schiesspulver durch darauf gelegte gelockerte und dann angezündete Schiesswolle nicht abbrennt.

# Blutlaugensalz und Berlinerblau.

Wie bereits im vorigen Jahresberichte 1) in der Kürze angegeben, hat Gélis 2) ein neues Verfahren der Fabrikation von Blutlaugensalz ermittelt, welches sich für solche Oertlichkeiten eignet, wo die ammoniakalischen Produkte der Steinkohlengasanstalten wenig gesucht sind und man sich daher das Schwefelammonium zu einem sehr billigen Preise verschaffen kann; wo ferner der Preis der Steinkohlen ein niedriger ist, folglich der Schwefelkohlen ein stoff wohlfeil dargestellt werden kann 3). Der dritte Rohstoff zur Cyanerzeugung ist bei diesem Verfahren der Schwefel, welcher aber bei den Operationen fortwährend regenerirt wird; Gélis vergleicht seine Wirkung mit der Rolle, welche die Salpetersäure bei der Schwefelsäurefabrikation spielt. Eben so wie nämlich das Stickstoffoxyd als Mittel dient, um den Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure zu übertragen, ist der Schwefel das vermittelnde Agens zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff, welche durch ihre Vereinigung das Cyan bilden müssen.

Die Operationen des neuen Verfahrens bestehen in Folgendem: Indem man in einem geschlossenen, mit Rührvorrichtung versehenen Gefäss in der Kälte Schwefelkohlenstoff mit concentrirtem Schwefelammonium mischt, erhält man leicht deren Verbindung, das Ammonsulfocarbonat. Wird letzteres mit Zusatz von Schwefelkalium in einer Destillirblase bis 1000 C. erhitzt, so entwickelt es Dämpfe von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff; diese

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 283.

<sup>2)</sup> Payen, Annal. du Conservatoire des arts et métiers III p. 50; Dingl. Journ. CLXVIII p. 219; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1165; Chem. Centralbl. 1863 p. 583.

<sup>3)</sup> Das Verfahren von Gélis ist auch beschrieben und beleuchtet in A. W. Hofmann's Reports by the Juries; Cl. II Section A, London 1863 p. 62.

Dämpfe, durch Condensation gesammelt und mit Ammoniak gesättigt, dienen zur folgenden Operation. Den Destillationsrückstand, aus Schwefelcyankalium bestehend, braucht man nur zu trocknen, dann in einer gusseisernen Schale mit Eisengranalien zusammenzuschmelzen und hernach auszulaugen, um einerseits unlösliches Schwefeleisen und andererseits eine Lösung von Cyaneisenalkalium zu erhalten, welche nach dem Abdampfen krystallisirtes Blutlaugensalz liefert.

Die Apparate, mittelst deren dieses Verfahren schon mit mehr als 1000 Kilogrm. Rohmaterialien auf einmal ausgeführt wurde, sind:

1) Ein geschlossener Mischapparat, worin in der Kälte die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Schwefelammonium bewirkt wird, um das schwefelkohlensaure Ammoniak zu erhalten:

$$2 CS_9 + 2 (SH_4N) = C_9S_4, S_9H_8N_9.$$

2) Ein Destillirapparat zur Zersetzung des schweselkohlensauren Ammoniaks und dessen Umwandlung in Schweselcyankalium; in diesem Apparat, einem mit Damps geheizten Kessel, erhitzt man das Gemenge von 2 Aeq. schweselkohlensaurem Ammoniak mit 1 Aeq. Schweselkalium 1) auf 1000 C.; es entbindet sich Schweselammonium nebst Schweselwasserstoff und als Destillationsrückstand bleibt Schweselcvankalium:

$$C_2S_4$$
,  $S_2H_8N_2 + KaS = C_2NS_2Ka + SH, SH_4N + 3 (HS).$ 

Mit diesem Apparat steht ein geschlossener Kessel zur Erzeugung des gasformigen Ammoniaks in Verbindung, und ein vollständig mit Wasser umgebener Cylinder von Eisenblech, worin sich die aus beiden Kesseln entwickelten Produkte condensiren, nämlich einerseits das Ammoniak und andererseits der Schwefelwasserstoff und das Schwefelammonium, welche durch ihre Vereinigung wieder neutrales Schwefelammonium bilden, das zu den folgenden Operationen anwendbar ist.

Die gusseiserne Schale, worin man das Schwefelcyankalium mit reducirtem Eisen zum Dunkelrothglühen erhitzt, ist mit einem sie luftdicht schliessenden Deckel von Eisenblech versehen; die Umwandlung jener Materialien in Blutlaugensalz erfolgt darin nach der Gleichung:

 $3 (C_2NS_2Ka) + 6 Fe = 2 C_2NKa, C_2NFe + 5 (SFe) + SKa.$ 

Die Hauptvortheile dieses Verfahrens beständen in der ökonomischen Erzeugung des Blutlaugensalzes, wovon eine der von der Theorie angegebenen ziemlich gleich kommende Quantität erhalten wird, während man nach der alten Methode bei Behandlung halbverkohlter Thierstoffe das kohlensaure Kali in grossem Ueberschuss anwendet und nur einen Theil des Stickstoffs benutzen kann. Aus die-

Das Schwefelkalium erhält man durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali mit Kohle in einem Flammofen (Sodaofen).

sen Gründen ist das sinnreiche Verfahren von Gélis der Beschtung der Fabrikanten dringend zu empfehlen.

Hinsichtlich der Darstellung der Rohstoffe und der Anwendung der Rückstände sind für den ökonomischen Erfolg der Operation einige wesentliche Bedingungen zu erfüllen, welche Gélis dem Verf. mitgetheilt hat. Zur Darstellung des reducirten Eisens wendet man Drehspane von Schmiede- und Gusseisen an, welche man frei von Oel in den mechanischen Werkstätten vorfindet. In diesem Zustande verwandelt sich das Eisen leicht in Oxydhydrat, wenn man es feucht in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aussetzt. Dieses Oxyd. von den Stücken durch Sieben gesondert, wird in den metallischen Zustand zurückgeführt, indem man es mit 25 Proc. Kohlenpulver in einem gusseisernen Cylinder mit flachem Boden (ähnlich den Gasretorten) unter einem Gewölbe und blos zur Dunkelrothglut erhitzt; die Kohle bemächtigt sich des Sauerstoffs des Oxyds und bildet Kohlenoxydgas; die Operation ist beendigt, sobald die Gasentbindung aufhört; das erhaltene Produkt ist ganz sauerstofffrei und enthält einen geringen Ueberschuss von Kohle, welcher gar keinen Nachtheil veranlasst. Eine andere Quelle für Eisenoxydhydrat ist das bei der Operation selbst erzeugte Schwefeleisen. Wenn man nümlich dieses Schwefeleisen an der Luft ausbreitet und mit Wasser begiesst, um das Eisen zu oxydiren und den Schwefel (ohne Röstung oder Verbrennung) zu isoliren, so giebt es Oxydhydrat, welches man durch Kohle auf vorher angegebene Weise reducirt.

Es ist gezeigt worden, wie sich im Verlauf der Reaktionen das Schwefelammonium erzeugt; da diese Verbindung unaufhörlich in reichlichem Ueberfluss wieder gewonnen wird, so verwendet man sie theilweise durch Zersetzung mittelst Eisenoxydhydrat (dessen beide Hauptquellen wir so eben angegeben haben); es entbindet sich hierbei Ammoniakgas, welches unmittelbar benutzt wird, und als Destillationsrückstand verbleibt im Kessel Schwefeleisen, gemengt mit Schwefel:

 $3 (SH, NH_3) + Fe_2O_3 = NH_3 + 2 (FeS) + S + 3 HO.$ 

Das so erhaltene Schwefeleisen kann auf zweierlei Art benutzt werden:

- 1) Indem man es in einem Ofen der Röstung unterzieht, erhält man schweflige Säure zur Darstellung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen oder zur Fabrikation der Schwefelsäure in den Bleikammern.
- 2) Indem man den Schwefel nach folgender Methode regenerirt: Das Schwefeleisen wird unter einem Schuppen ausgebreitet und feucht erhalten, wobei es rasch den Sauerstoff der Luft absorbirt und sich, wie wir schon gesehen haben, in Oxyd verwandelt, indem es den Schwefel frei lässt (es entstehen kaum Spuren von schwefelsaurem

Eisen); die Reaktion erfolgt nach der Formel: 2 (FeS) +  $O_3 = Fe_2O_3 + 2$  S.

Wenn dieses Gemenge zur Zersetzung einer neuen Quantität von Schwefelammonium angewendet wird, so nimmt es bei jeder der auf einander folgenden Behandlungen mehr Schwefel auf. Gélis konnte so Gemenge erzielen, welche 9 Th. Schwefel auf 1 Th. Oxyd enthielten. Aus einem solchen Gemenge kann man aber leicht den Schwefel ökonomisch gewinnen, indem man ihn (in einem Apparate ähnlich demjenigen von Deiss) mittelst Schwefelkohlenstoff auflöst. Das vom Schwefel befreite Eisenoxyd kann zu den folgenden Operationen benutzt werden.

Endlich hat Gélis neuerlich noch zwei andere Vorsichtsmaassregeln beobachtet, wovon die eine darin besteht, dem Schwefelcvankalium das letzte Aequivalent Wasser, welches mit ihm vereinigt bleibt. vollständig zu entziehen, indem man es über freiem Feuer in einem gusseisernen Gefässe unter beständigem Umrühren drei Stunden lang auf 140 - 1600 C. erhitzt. Die andere Vorsichtsmaassregel hat zum Zweck, die gusseiserne Schale, worin man das Schwefelcyankalium mit dem reducirten Eisen erhitzt, ziemlich luftdicht zu schliessen. Diesen-Verschluss (welcher den Luftzutritt verhüten muss, damit nicht Cvan unter Ammoniakbildung zerstört wird) bewerkstelligt man, indem man im Rande der Schale eine halbevlindrische Nut anbringt und die Ränder des Deckels in einen Wulst endigen lässt, welcher mit Reibung in diese Nut passt, wornach eine dünne Thonschicht genügt, um das Ein-Endlich gestattet ein kleiner Ansatz dringen von Luft zu verhüten. am oberen Theile dieses Deckels, bei Beginn der Operation die letzten Spuren von Wasserdampf abziehen zu lassen, und gegen das Ende der Operation sich zu versichern, dass die Umwandlung vollständig ist, indem man einen Glasstab einsenkt, um eine kleine Menge des Produkts herauszunehmen, und sich überzeugt, dass es mit einer Lösung von Eisenoxydsalz kein Anzeichen von Schwefelcyankalium mehr giebt.

Angeregt durch vorstehendes Verfahren, ermittelte H. Fleck 1) eine Methode der Blutlaugensalzfabrikation aus Ammoniaksalzen 2). Nach des Verf. Versuchen entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von schwefelsauren Ammoniak, Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium zunächst Schwefelcyankalium in der Schmelzmasse. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entweichen gasförmig, so dass die Hälfte des in Form von schwefel-

<sup>1)</sup> H. Fleck, Polyt. Centralbl. 1863 p. 717; Dingl. Journ. CLXIX p. 209; Répert. de chim. appl. 1863 p. 284; Chem. Centralbl. 1863 p. 966.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 103; 1857 p. 156; 1858 p. 179.

saurem Ammoniak angewendeten Stickstoffs als Cyan in der Schmelze verbleibt, der andere Theil durch geeignete Condensationsapparate wieder zu schwefelsaurem Ammoniak übergeführt werden kann. Das gebildete Schwefelcyankalium setzt sich unter dem Einfluss metallischen Eisens in Cyankalium und Schwefeleisen um, welches letztere wieder dazu dient, die Bildung von Blutlaugensalz in der Schmelzlösung zu bewirken.

Dieser dem neuen Blutlaugensalzbildungsprocess unterbreitete Ideengang setzt bei seiner Realisirung den Fabrikanten in den Stand:

- 1) Ammoniaksalze in den Betrieb einzuführen,
- 2) den Stickstoff der thierischen Rohstoffe in ersterer Form vollständig zu verwerthen,
- den Schmelzprocess auf Grund chemischer Umsetzungsformeln genau verfolgen und in seinem Verlauf beurtheilen zu können.

In wie weit diese Aussprüche gerechtfertigt und die aus denselben entspringenden Konsequenzen einer Berücksichtigung der Praktiker werth sind, hat Verf. versucht, durch Anstellung einer Anzahl Schmelzversuche zu beantworten: In einem hessischen Tiegel wurden 250 Grm. illvrische Potasche, mit 50 Grm. Schwefel- und 50 Grm. Kohlenpulver gemischt, eingetragen und geschmolzen, bis die anfangs stark schäumende Masse ruhig floss: während dieser Operation wurden in einem Mörser 40 Grm. schwefelsaures Ammoniak mit 9 Grm. Schwefel und 10 Grm. Kohle gemengt und mit Braunkohlentheer zu einem leicht formbaren Teig umgewandelt, welcher in 5 gleiche Theile gebracht, nach und nach und unter fortwährendem Umrühren der Schmelzmasse in diese eingetragen wurde. Nach jedesmaligem Zusatz eines Theils des Theergemisches erfolgte ein Dickwerden der Schmelzmasse, weshalb das Feuer verstärkt werden musste, bis das durch die Einwirkung des schmelzenden Schwefelkaliums auf das Salzgemisch bedingte Aufschäumen aufgehört hatte. Nachdem die ganze Menge des letzteren eingetragen, wurde der Tiegel gut bedeckt noch längere Zeit stark erhitzt und nun in einzelnen Portionen 68 Grm. Eisenfeilspäne zugefügt. Hierbei fand heftiges Explodiren eines entweichenden Gases und starkes Aufschäumen durch die Bildung von Schwefeleisen statt, nach dessen völliger Beendigung der Inhalt des Tiegels in eine zu bedeckende Eisenschale entleert wurde. Die Schmelze hatte nach dem Erstarren ein dunkelgrünes Aussehen, löste sich leicht in Wasser von + 700 C.; die Lösung wurde nach längerer Digestion bei dieser Temperatur filtrirt, der Rückstand, zum grössten Theil Schwefeleisen enthaltend, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und die gesammelte Flüssigkeit auf 3 Liter Volumen gebracht. Von dieser Lösung wurden je 100 Kubikcent, auf ihren Gehalt an Blutlaugensalz durch vorsichtiges Eindampfen und Glühen des Verdampfungsrückstandes mit Salpeter und Wägung des dadurch gebildeten Eisenoxydes geprüft. Das die Lösung der Schmelze anfangs grün färbende Schwefeleisen war durch längere Erwärmung derselben und wiederholte Filtration entfernt worden. Nach der Theorie liefern 40 Grm. schwefelsaures Ammoniak 21,35 Grm. krystallisirtes Blutlaugensalz und 10,36 Grm. gasförmiges Schwefelammon. Die Analyse obiger Schmelze ergab 20,16 Grm. Blutlaugensalz, also 94,42 Proc. des theoretischen Effektes.

Die zur Schmelzung verwendeten Quantitäten Potasche, Schwefel und Kohle waren so berechnet, dass sich Schwefelkalium bilden sollte, sowie die Mischung des Ammoniaksalzes die zur Cvan- und Schwefelammoniumbildung erforderliche Schwefel - und Kohlenmenge enthielt. In der That war in der Schmelze neben Blutlaugensalz nur Schwefelkalium und nicht die geringste Menge Schwefelcyankalium nachzuwei-Auffällig aber war es, dass, nach vollkommener Auslaugung des Schmelzrückstandes, die in der Lösung gefundene Kalimenge überhaupt der zur Schmelzung verwendeten nicht mehr entsprach. die Quelle dieses Verlustes wird Verf. weiter unten zu sprechen kom-Es kam zunächst darauf an, die Bedingungen festzustellen, unter denen ein Resultat, wie das zuerst erhaltene, erzielt werden Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Schmelzoperationen unter Anwendung der oben genannten Gewichtsmengen ausgeführt, jedoch so, dass die im Vorhergehenden genannten Endpunkte der einzelnen Reaktionen im Verlauf der Schmelzung nicht völlig abgewartet, sondern absichtlich fehlerhaft gearbeitet wurde.

Zunächst trug Verf. das Ammoniaksalzgemisch in die Schmelzmasse ein, während diese noch im Reduktionsprocess begriffen war, hielt aber dann die weiteren Bedingungen ein; das hierdurch erzielte Resultat ergab nur 41 Proc. des theoretischen Effektes; die Lösung der Schmelze enthielt noch bedeutende Mengen kohlensaures Kali und diese mochten eine beschleunigte Ammoniakentwickelung in der Schmelzmasse und mit dieser einen Verlust für die Bildung des Schwefelcyankaliums bedingt haben; letzteres war, da das Eisen vollständig eingewirkt hatte, in der Lösung nicht enthalten. Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Eisen zu der Schmelze gesetzt wurde, ehe die Ammoniaksalzmischung genügend zersetzt war; das Resultat war eine Lösung, welche 54,8 Proc. des theoretischen Effektes an Blutlaugensalz und ausser diesem durch Alkohol leicht extrahirbare Mengen von Schwefelcyankalium enthielt. Eine andere Schmelzung, unter Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt, ergab wieder 91,3 Proc. des berechneten Werthes an Blutlaugensalz und verlief unter ganz denselben Erscheinungen, wie

sie oben hervorgehoben wurden. Es ist durch diese Thatsachen zunächst die Möglichkeit der Blutläugensalzbildung unter Einführung von Ammoniaksalzen in den Schmelsprocess festgestellt; es ist ferner der in einer früheren Abhandlung vom Verf. hervorgehobene Werth des Schwefelkaliums für den Schmelzprocess constatirt und dadurch ein wissenschaftlich begründetes Verfahren an die Stelle einer empirischen Fabrikationsmethode gesetzt. Ob und in wie weit dasselbe Ansprüche auf Anerkennung in der Praxis machen kann, hängt nicht nur von dem Schmelzeffekt, sondern auch von der Verwerthungsfähigkeit der während und nach der Schmelzung auftretenden gasförmigen und festen Nebenprodukte ab.

So lange noch thierische Rohstoffe als solche in der Blutlaugensalzfabrikation verwerthet sind, ist eine Verdichtung der im Verlauf des Schmelzprocesses auftretenden ammoniakalischen Zersetzungsgase nutzlos, ja vielleicht von störendem Einfluss auf das Schmelzresultat. Sobald aber Ammoniaksalze als solche statt der thierischen Abfälle Anwendung erfahren können, ist die Condensation der Ammoniakgase im Verlauf der Schmelzung unbedingtes Erforderniss, und muss in einer Weise ausgeführt werden, welche mit möglichst geringem Zeitund Kraftaufwand, so wie mit keinerlei Nachtheil für den günstigen Verlauf der Schmelzoperation selbst verbunden ist. rer entweicht unter Einhaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse das Ammoniak als Schwefelammonium und erfordert als Absorptions- so wie als Umsetzungsmittel in schwefelsaures Ammoniak ein schwefelsaures Metallsalz, welches in Form von Eisenvitriol als Oxydationsprodukt des in den Schmelzrückständen enthaltenen Schwefeleisens geboten ist, so dass mit diesem Process eine zweckmässige Verwendung des Schwefeleisens gleichzeitig eintritt.

Dieser Umstand führt zu einer näheren Betrachtung des Schmelzrückstandes selbst, der, bisher als eine Mischung von Schwefeleisen und Kohle betrachtet, von Seiten der Fabrikanten als Düngemittel zu sehr billigen Preisen verwerthet wurde, indem man nicht ahnte, dass mit demselben der Fabrik alles Kali entführt wurde, welches, als unvermeidlicher, bis jetzt noch nicht genügend erkannter Verlust, stillschweigend auf Rechnung der Flüchtigkeit der Kalisalze während der Schmelzarbeit geschrieben wurde. Während der Extraktion der bei obigen Versuchen erhaltenen Schmelzposten beobachtete Verf., dass, nachdem der schwarze Schmelzrückstand mit kaltem Wasser vollständig erschöpft war, durch nachherige Behandlung mit kochendem Wasser wiederum eine chromgrün gefärbte Flüssigkeit ablief, in welcher neben Eisen und Schwefel auch Kali deutlich nachweisbar erschien, und es bedurfte einer langen und oft wiederholten Behandlung mit kochendem Wasser, ehe diese in letzterem lösliche Verbindung an Schwefel-

eisen mit Schwefelkalium vollständig aus dem Rückstand entfernt war, und selbst nachdem dies erfolgt, gelang es dem Verf., in dem nicht weiter löslichen Schmelzrückstande durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure Kali nachzuweisen. War nun durch diese Umstände der schon oben angezogene Verlust an Kali in der Lösung der Schmelze angedeutet, so erschien es von Wichtigkeit, denselben auch quantitativ zu bestimmen.

Aus zwei dieser Untersuchungen resultirte folgende mittlere Zusammensetzung des getrockneten Schmelzrückstandes:

7,105 Kohle, 2,202 Kieselerde, 1,446 kohlensaurer Kalk, 3,718 Thonerde, 42,927 Eisen, 12,114 Kalium, 29,618 Schwefel,

Das hier auftretende Verhältniss zwischen Eisen, Schwefel und Kalium ist in Procenten ausgedrückt:

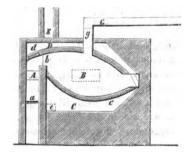
		Berechnet:
	50,696 Eisen 14,306 Kalium	50,8718
Gefunden:	14,306 Kalium	14,2441
	34,978 Schwefel	34,8835

und kommt der Zusammensetzung (Fe<sub>8</sub>KS<sub>6</sub>) so nahe, dass man sich veranlasst sehen kann, hier die Existenz einer unlöslichen Doppelverbindung von Kaliumschwefeleisen anzunehmen, und es genügen diese Werthe, um die Aufmerksamkeit des Fabrikanten auf diese Schmelzrückstände hinzulenken. Der Theorie nach ist die dem Blutlaugensalz entsprechende Schwefeleisenmenge, wie sie in der Schmelze auftritt, nahezu 50 Proc., steigt aber in Folge des Schwefelüberschusses, mit welchem man arbeitet, leicht auf 60 und mehr Procente, so dass - bei einer gleichzeitig dem theoretischen Effekt nicht gleich kommenden Blutlaugensalzausbeute. - in den Schmelzrückständen 12 Pfund Kalium verbleiben, wenn 100 Pfund Blutlaugensalz fabricirt werden. Da aber 100 Pfund des letzteren zu ihrer Bildung 82,7 Pfund kohlensaures Kali beanspruchen und obige 12 Pfund Kalium in den Schmelzrückständen 21,2 Pfund kohlensaurem Kali gleichkommen, so geht aus diesen Zahlenwerthen hervor, dass von 100 Pfund kohlensaurem Kali, wie sie in die Schmelze eingeführt werden, 60,7 Pfund zu Blutlaugensalz verarbeitet und 39,3 Pfund in die unlöslichen Schmelzrückstände übergeführt werden können.

Die in Obigem geschilderte Bereitungsweise des Blutlaugensalzes bedingt einen gewissen Aufwand an Schwefel, der bei Wiederverwendung der von der Rohsalzfabrikation resultirenden Mutterlaugen (Schwefelkaliumlösung) auf ein sehr geringes Quantum zurückgeht und bei Wiederverwerthung der Schmelzrückstände so wie der gasförmigen Zersetzungsprodukte immer wieder in den Schmelzprocess zurückgeführt werden kann. Was zunächst die während des letzteren auftretenden ammoniakalischen Gase (grösstentheils Schwefelammonium) anbelangt, so erfordert deren Condensation einen Schmelzapparat, welcher von dem bisher angewendeten völlig abweichen muss; für diesen können vor der Hand nur Vorschläge geboten werden, die aber, den lokalen Verhältnissen angepasst, voraussichtlich keine praktischen Schwierigkeiten in ihrer Ausführung bieten:

Die Verschmelzung so schwefelreicher Verbindungen, wie sie in vorliegendem Verfahren auftreten, schliesst die Anwendung gusseiserner Schmelzgefüsse aus; letztere würden durch die mit ihrer Verwendung nothwendig verbundene öftere Erneuerung die Fabrikation unnöthig vertheuern. Statt ihrer erscheint ein Schmelzherd mit stark vertiefter Sohle, durch die untenstehende Figur 34 im Querdurchschnitt dargestellt, am vortheilhaftesten: Von dem Schachtofen

Fig. 34.



A schlägt die Flamme nach dem überwölbten Schmelzraume B und streicht von da aus durch den Fuchs c unter die Herdsohle nach C und von da durch e nach dem Schornstein E. Ist die Bildung des Schwefelkaliums unter dem Einflusse der direkten Flamme erfolgt und soll das Eintragen des Ammoniaksalzgemisches beginnen, dann werden die Schieber b und c geschlossen, und die Flamme geht durch den geöffneten Schieber d nach D über das Herdge-

wölbe hinweg, schlägt durch zwei neben c niedergehende Zugkanäle nach C und von da durch e wieder nach dem Schornstein E. Es ist dadurch die Vermischung der Feuergase mit den aus der Schmelze tretenden Ammoniakgasen verhindert und letztere können durch das Rohr G nach den Condensationskammern entweichen, an deren Ende ein nicht zu hoher Schornstein die Bewegung der Gase durch letztere bedingt. Die Condensationskammern sind dann aus Backsteinen errichtete, je 30 Kubikmeter haltende Räume (5 Millim. lang, 2 Millim. breit, 3 Millim. hoch), an deren Boden sich Eisenblechpfannen von gleicher Länge und Breite und 3 Decim. Höhe befinden, welche durch einen von der Decke der Kammer niederfallenden Regen einer Eisenvitriollösung langsam gefüllt werden. Eine in die Pfannen eing-setzte

Pumpe, deren Hebel durch die Wand nach Aussen reicht, um von da aus bewegt zu werden, gestattet ein wiederholtes Aufpumpen der Flüssigkeiten aus den Pfannen nach den über den Kammern befindlichen Reservoiren. Die aus dem Schmelzraum durch Gentweichenden Gase kommen auf ihrem Wege durch die Kammern mit der in Form eines feinen Regens niederströmenden Eisenvitriollösung in Berührung, werden von dieser absorbirt und in der Weise umgesetzt, dass sich eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak bildet in dem Maasse, als sich unlösliches, schwarzes Schwefeleisen aus den Laugen abscheidet. Erstere Lösung wird nach völliger Entfernung des Eisens in Bleipfannen eingedampft und der Salzrückstand (schwefelsaures Ammoniak) zu den Schmelzen verwendet.

Das hierbei gebildete Schweseleisen, so wie die Schweseleisen und Schweselkalium haltenden unlöslichen Schmelzrückstände führen alle den Schwesel mit sich, welcher vorher in Substanz in den Schmelzprocess eingeführt wurde und werden auf Eisenvitriol dadurch verarbeitet, dass sie auf einer überdeckten Tenne in seuchtem Zustande ausgebreitet, mit Wasser zeitweilig begossen, häusig gewendet werden und dadurch allmälig in schweselsaures Salz übergehen. Dieser unter dem Einsluss der Atmosphäre verlausende Oxydationsprocess ninmt zwar einen grösseren Zeitraum in Anspruch, ist aber das billigste Mittel, um diese Schweselsalze wieder zur Verwerthung zu bringen. Da letztere ihren Schwesel zum grössten Theil als schweselsaures Ammoniak wieder abliesern, so wird mit diesem gleichzeitig das in den Schmelzrückständen verbleibende Kali in den Betrieb zurückgesunt.

Ob sich die Schwefel haltenden Schmelzrückstände durch Röstung und nachherige Extraktion mit Wasser vortheilhafter verwerthen lassen, hängt von der Lage der Fabrik und den lokalen Verhältnissen ab. Jedenfalls könnte ein Abrösten nur dann von Vortheil sein, wenn eine Schwefelsäurefabrik dieselben zur Verwerthung brächte. uns nun zu der in dem obeh beschriebenen Ofen auszuführenden Schmelzerbeit wenden, möge der letzteren eine etwas genauere Beschreibung einzelner Ofentheile und Apparate vorausgehen: Die vertiefte, aus feuerfesten Steinen errichtete Herdsohle des Schmelzofens B muss eine kieselerdefreie Ueberkleidung empfangen, soll nicht die Menge der in die Schmelze übergehenden Kieselsaure schliesslich eine weitere Verwendung des Mutterlaugensalzes für den Schmelzprocess unmöglich machen. Hierzu eignet sich am besten ein Ueberzug, wie Verf. solchen zur Conservirung der Schmelztiegel bei Anstellung seiner Schmelzversuche anwendete. Derselbe besteht aus einer Mischung von getrockneten Schmelzrückständen und Steinkohlentheer, welche, zu einer teigartigen Masse vereinigt, auf die Herdsohle in zolldicken Lagen aufgetragen wird, nachdem diese vorher mehrere Male mit

Theer überstrichen worden ist. Die Teigmasse wird dann mit Hämmern oder Holzklötzen aufgeklopft und durch langsames Anwärmen Hierbei destillirt der Theer zum Theil ab. vollständig ausgetrocknet. zum Theil wird er zersetzt und die rückständige Kohle liefert mit dem Schwefeleisen eine harte, poröse Masse, welche, nach Ausführung der ersten Schmelzung, mit Schwefelkalium durchtränkt, lange Zeit Widerstand leistet und sich mit Leichtigkeit erneuern lässt, ohne hohe Kosten Wie es ferner bisher Haupterforderniss war, dass die zu verursachen. thierischen Rohstoffe während der Schmelze möglichst in dieser untergetaucht blieben, so ist auch bei Anwendung von Ammoniaksalzen dieselbe Bedingung zu erfüllen. Um aber diesen Zweck zu erreichen. müssen die Rührvorrichtungen so getroffen sein, dass auch ohne weiteres Zuthun des Arbeiters die ammoniakalische Mischung stets unter der Schmelze verharren muss. Hierzu eignen sich am besten eiserne Krücken, welche statt der einfachen Eisenplatte an dem Ende, mit welchem sie in den Ofen gebracht werden, ein durchbrochenes Fach tragen, in welches die schon oben besprochene teigartige Mischung von schwefelsaurem Ammoniak, Schwefel und Kohle mit Theer eingedrückt und so während der Schmelzung fortwährend unter der Schmelze erhalten wird. (Fig. 35 stellt eine solche Krücke dar. An dem eisernen Stiel ist ein Doppelrechen von Gusseisen befestigt, welcher dazu bestimmt ist, die Ammoniaksalzmischung in einzelnen Portionen aufzunehmen und, unter die Schmelzmasse getaucht, mit dieser zu vermischen.) Während letzterer Arbeit muss die Arbeitsöffnung, welche keinen größeren Durchmesser als die Krücke selbst zu haben braucht. theilweise geschlossen sein. Dies geschieht durch Vorlegen einer durchbrochenen Eisenplatte, durch welche der Stiel der Krücke bequem bin und her bewegt werden kann.

Die Schmelzarbeit selbst beginnt nun damit, dass man nach Herstellung einer festen Herdsohle in oben besprochener Weise 100 Pfund Mutterlaugensalz einträgt und niederschmilzt, nachdem dies erfolgt, eine Mischung von 15 Pfund Potasche, 3 Pfund Schwefel und 21/2 Pfund Kohle zufügt und während der Schmelzung dafür Sorge trägt. dass der Schacht A mit Brennmaterial gehörig gefüllt sei, zur Vermeidung einer oxydirenden Flamme. Ist Alles in ruhigem Fluss, hat das Schäumen aufgehört, so öffnet der Arbeiter die Schieber d und q, schliesst die Füchse b und c und trägt nun ein Gemisch 40 Pfund schwefelsaurem Ammoniak, 9 Pfund Schwefel und 10 Pfund Kohle, mit Theer zu einem Teige angeknetet, in den Ofen portionenweise ein, indem er die durch Fig. 35 (S. 331) dargestellte Krücke zeitweilig mit dem Teige anfüllt und unter fortwährendem Umrühren letzteren der Schmelze nach und nach einverleibt. Die Einführung frischer Mengen des letzteren Gemisches erfolgt, sobald die Zersetzung der ersteren beendet und die Schmelze wieder in ruhigen Fluss gekommen ist. Würde in dieser Weise die Salzmischung allmälig einge-

,

Fig. 35.



führt, somit die Bildung von Schwefelcyankalium und die Entwickelung der Ammoniakgase ausgeführt, so trägt der Schmelzer nun noch 15 Pfund Eisengranalien (gekörntes Roheisen, alte Nägel, Eisenfeile u. s. w.) in die Schmelzmasse ein, rührt gehörig um und schöpft letztere aus, sobald die Einwirkung des Eisens und das damit verbundene Schäumen und Explodiren beendet und Alles wieder in ruhigem Flusse Durch die Einführung obiger Mengen schwefelsauren Ammoniaks in den Schmelzprocess sind der Theorie nach 10,3 Pfund als Schwefelammonium entwichen und durch das Abzugsrohr G nach den Verdichtungskammern geführt worden, woselbst im Verlauf der Schmelzarbeit 40 Pfund Eisenvitriol, in der acht- bis zwölffachen Menge Wasser gelöst, zur Absorption erforderlich sind. legung mehrerer Verdichtungskammern ist der Vortheil geboten, Eisenvitriollösungen von verschiedener Stärke anwenden und ihre Umsetzung durch Translokation von den hinteren nach den vorderen Kammern vervollständigen zu können, ohne einen Verlust an Ammoniak befürchten zu müssen. Die weitere Verarbeitung der aus dem Herde geschöpften Schmelze erfolgt nun nach der bisher üblichen Methode.

Der Theorie nach liefert obige Schmelzmasse 21,35 Pfund krystallisirtes Blutlaugensalz. Von dem Stickstoffgehalt des schwefelsauren Ammoniaks werden 4,24 Pfund zur Cyanbildung verwendet, während die gleiche Menge als Schwefelsammonium nach den Verdichtungskammern geht. Der in 40 Pfund schwefelsaurem Ammoniak enthaltene Stickstoff entspricht:

72,08 Pfund wollener Lumpen, 71,60 ,, Lederabfällen, 178,00 ,, thierischer Kohle.

Aus jeder dieser drei Posten resultirten aber bis jetzt statt 21,35 Pfund nur 4,15 Pfund Blutlaugensalz und alle hierbei entweichenden Ammoniakgase waren für den Schmelzprocess verloren. Die Einführung des schwefelsauren Ammoniaks in den Blutlaugensalzfabrikationsprocess gestattet die Zurückführung der wichtigsten Zersetzungsprodukte zu der Schmelzung, erheischt die Benutzung aller im Verlauf der Fabrikation auftretenden Nebenprodukte und lässt bei gehöriger

Ausnutzung der aus den Schmelzöfen abziehenden Feuergase zur Laugenconcentration einen nicht zu bedeutenden Brennmaterialaufwand befürchten.

Wie die Berichte aus England 1) lauten, nimmt die Fabrikation des Blutlaugensalzes in Folge der Einführung des Anilinblau ganz bedeutend ab.

Nach der Angabe von H. Schwarz<sup>3</sup>) lässt sich — wie die Londoner Ausstellung lehrte — aus dem nach v. Liebig's Vorschrift dargestellten Cyankalium, welches noch kohlensaures und cyansaures Kali enthält, reines Cyankalium darstellen, indem man das Cyankalium mit Schwefelkohlenstoff digerirt und von der Lösung den Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Der Rückstand ist reines Cyankalium.

A. Froehde<sup>3</sup>) giebt folgende Methode der Darstellung von Schwefeleyan-Alkalimetall. Die leichte Zersetzbarkeit der Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron liefert eine Methode. Schwefelcvannatrium darzustellen. Man nimmt 211 Theile Blutlaugensalz und 744 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron oder einfacher auf 1 Theil des ersteren Salzes 31/2 Theile des letzteren, entwässert das Gemisch, wobei zugleich vermöge der Capillarität gegenseitige Durchdringung beider Salze bewirkt wird, und erhitzt in einer Porzellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure, zieht das Schwefelcyannstrium durch heissen Alkohol aus, indem man die Masse noch teigig aus der Schale bringt oder so lange stehen lässt, bis sie durch Wasseranziehung feucht geworden ist, oder man behandelt die erkaltete Masse mit kochendem Wasser und gewinnt das Schwefelcyannatrium durch Krystallisation. Zur Darstellung des Schwefelcyankaliums nimmt man auf 184 Theile entwässerten Blutlaugensalzes 570 Theile entwässertes unterschwefligsaures Kali oder einfacher auf 1 Theil des ersteren 3 Theile des letzteren und verfährt wie bei der Darstellung des Schwefelcyannatriums.

Flajolot<sup>4</sup>) empfiehlt eine Methode der Prüfung des käuflichen Cyankaliums, welche sich auf die Eigenschaft desselben gründet, eine ammoniskalische Kupferlösung zu entfärben. Bekannt-

<sup>1)</sup> Répert. de chim. appl. 1863 p. 431.

<sup>2)</sup> Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 11; Dingl. Journ. CLXVIII p. 463; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1034.

<sup>3)</sup> A. Froehde, Poggend. Annal. CXIX p. 321; Dingl. Journ. CLXX p. 116; Chem. Centralbl. 1863 p. 699; Polyt. Notizbl. 1863 p. 256; Jahrbuch für Pharm. XX p. 220.

<sup>4)</sup> Flajolot, Annal. des mines 1862, Tome II p. 313; Dingl. Journ. CLXVIII p. 217; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 302; Chem. Centralbl. 1863 p. 590.

lich rührt diese Methode von C. Mohr<sup>1</sup>) her. v. Liebig<sup>2</sup>), H. Fleck<sup>3</sup>) und R. Fresenius<sup>4</sup>) haben nachgewiesen, dass diese Methode immer nur annähernde Resultate gebe und auch diese nur unter gewissen, genau eingehaltenen Verhältnissen.

#### Ultramarin.

A. W. Hofmann<sup>5</sup>) schildert in seinem Berichte über die Chemikalien der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 den heutigen Stand der Ultramarinfabrikation (mit Beiträgen von Reinhold Hoffmann, Direktor des Blaufarbenwerks Marienberg im Grossherzogthum Hessen). Wir entnehmen daraus die Classification der verschiedenen Verfahren der Ultramarindarstellung. Die verschiedenen Methoden lassen sich auf folgende drei, nach den Rohstoffen classificirt, zurückführen:

- I. Verfahren mit Kaolin, Sulfat und Kohle;
- II. " Kaolin, Sulfat, Soda, Schwefel und Kohle;
- III. " Kaolin, Soda, Kieselerde, Schwefel und Kohle.

Das Rohprodukt nach dem Verfahren I ist gewöhnlich etwas gefrittet in Folge der hohen Temperatur, bei welcher es dargestellt wurde. Die Farbe dieses Produktes ist grün und zeigt nur oberflächlich eine leichte blaue Färbung. Es lassen sich von diesem Produkte leicht Quantitäten herstellen, die eine genügend gleichförmige grüne Farbe besitzen, um nach dem Schlämmen und Auslaugen eine marktgerechte grüne Farbe zu bilden. Wird die grüne Masse mit Schwefel gemengt und bei Luftzutritt erhitzt, wobei der meiste Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, so erhält man Ultramarinblau. Diese Methode giebt mehr die hellblauen Varietäten. Das so erhaltene Ultramarin enthält gewöhnlich 6 bis 8 Proc. Schwefel.

Das Verfahren II unterscheidet sich von dem vorstehenden dadurch, dass man den dort genannten Materialien Schwefel und Soda beifügt. Die Operation wird bei weit niedrigerer Temperatur ausgeführt. Es bildet sich ein grün gefärbtes Rohprodukt, das zerreiblich und so porös ist, dass es den Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit zu absorbiren vermag. Daher wird beim Erkalten des Ofens ein grosser Theil davon in Ultramarinblau übergeführt. Grünes Ultramarin kann

<sup>1)</sup> Annal, der Chemie u. Pharm. XCIV p. 198.

<sup>2)</sup> Annal, der Chemie u. Pharm. XCV p. 118.

<sup>3)</sup> Polyt. Centralbl. 1859 p. 1313.

<sup>4)</sup> R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 214.

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 71.

nach diesem Verfahren kaum dargestellt werden. Mengt man das so erhaltene unvollkommene Ultramarinblau mit Schwefel und behandelt das Gemenge wie nach dem Verfahren I, so erhält man vollkommenes Ultramarinblau, welches sich von dem Endprodukt der Methode I durch dunklere Färbung und grösseren Farbenreichthum auszeichnet. Je mehr Schwefel und Soda dem rohen Gemenge zugesetzt wurde, desto mehr erlangt das rohe Produkt beim Erkalten die Eigenschaft, eine blaue Farbe anzunehmen, so dass bei gewissen Mischungsverhältnissen ein schönes Ultramarinblau, welches keiner weitern Behandlung mit Schwefel bedarf, in der ersten Phase sich bildet. Das nach diesem Verfahren erhaltene Ultramarin enthält 10—12 Proc. Schwefel.

Das nach Methode I oder II dargestellte Ultramarin widersteht der Einwirkung einer gesättigten Alaunlösung nicht.

Das Verfahren III unterscheidet sich von II einfach dadurch, dass fein zertheilte Kieselerde zugesetzt wird. Das dadurch erhaltene Ultramarin ist stets blau und die weitere Behandlung mit Schwefel fällt weg. Das durch das Kieselerde-Verfahren (silica process) dargestellte Ultramarin widersteht einer Alaunlösung und zwar um so besser, je mehr Kieselerde es enthält. Es ist durch eine eigenthümlich röthliche Färbung charakterisirt, deren Intensität mit der Kieselerdemenge wächst. Verfahren III liefert für viele Zwecke das entschieden vorzüglichste Produkt, die Fabrikation bietet aber in Folge der grossen Neigung eines an Kieselerde reichen Gemisches in dem Ofen zu sintern, beträchtliche Schwierigkeiten.

C. Fürstenau<sup>1</sup>) hat eine Brochüre über die Ultramarinfabrikation<sup>2</sup>) veröffentlicht. Er behandelt in derselben die Eigenschaften und Zusammensetzung des Ultramarins, die Rohmaterialien,
die Fabrikation des Glaubersalz-Ultramarins, die des Sodaultramarins
mit wenig und mit viel Schwefel, das Nassmahlen, Schlemmen, Trocknen und Sieben des Ultramarins, die Fabrikation von Nr. 6, die von
grünem Ultramarin, die der Kugeln, die Prüfung des Ultramarins und
endlich die Calculation. Das Buch ist mit Sachkenntniss und mit
anerkennenswerther Offenheit geschrieben und verdient die Beachtung
aller Derjenigen, die mit Ultramarin, sei es mit dessen Produktion
oder Konsumtion, zu thun haben.

Ch. Mène 3) analysirte eine grüne Farbe, die in Paris unter dem Namen Englischgrün (vert anglais) 25 Frcs. die 100 Kilogr. verkauft werden. Er fand darin

<sup>1)</sup> C. Fürstenau, die Ultramarinfabrikation, Coburg 1864.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 245.

<sup>3)</sup> Ch. Mène, Répert. de chim. appl. 1863 p. 280.

Schwefels. Baryt	78,00
Eisenoxydul	4,00
Kieselerde	8,80
Thonerde	4,00
Natron	2,50
Kalk	0,70
Wasser und Verlust	2,00
	100,00

E. Kopp wirst die sehr gerechtsertigte Frage auf, ob die angeblich "neue" Farbe nicht vielleicht ganz einsach ein Gemenge von Ultramaringrün mit Schwerspathpulver gewesen sei. Mène¹) antwortet hierauf und hält die Existenz einer eigenthümlichen eisenhaltigen grünnen Farbe ausrecht, zugleich sein Bedauern aussprechend, dass er aus eine Wiederholung seiner Analyse verzichten müsse, da er den Rest einer Probe analysirt habe (und doch kann man die Farbe im Handel so billig beziehen!). Barluet²) untersuchte eine aus England kommende grüne Farbe, welche sich als ein Gemenge von Ultramarinblau mit Chromgelb erwies.

## Magnesiapräparate.

Stevenson, Clapham und Richardson<sup>3</sup>) geben in einer Beschreibung über die chemische Industrie in dem Bezirk von Newcastle an der Tyne eine Notiz über die Bereitung der kohlensauren Magnesia nach dem Patent von Pattinson, welche in der Behandlung von geglühtem Dolomit mit Wasser und Kohlensäure unter Druck besteht<sup>4</sup>). Die Magnesia löst sich als Bicarbonat auf; indem man einen Dampfstrom durch die Lösung leitet, wird basisch kohlensaure Magnesia gefällt, die nach dem Trocknen sich durch grosse Porosität und Leichtigkeit auszeichnet<sup>5</sup>).

<sup>1)</sup> Répert, de chim. appl. 1863 p. 400.

<sup>2)</sup> Barluet, Répert. de chim. appl. 1863 p. 282; Dingl. Journ. CLXX p. 236; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 431.

<sup>3)</sup> Mitgetheilt von E. Kopp, Chemical News 1863 p. 125; Répert. de chim, appl. 1863 p. 432.

<sup>4)</sup> Auch A. W. Hofmann giebt in seinen Reports p. 34 (in einer Anmerkung) eine kurze Beschreibung obigen Verfahrens.

<sup>5)</sup> Dasselbe Verfahren wurde in Deutschland von Findeisen (Jahresbericht 1860 p. 256) ermittelt. Nur sagt derselbe, man könne die kohlensaure Magnesia durch Erhitzen der Flüssigkeit, oder auch durch gebraunte Magnesia niederschlagen.

## Barytpräparate.

A. Delaune 1) (in Courrières, Pas-de-Calais) fertigt Baryt. präparate im Grossen, so namentlich Aetzbaryt für die Zuckerfabriken (siehe Zuckerfabrikation), ausserdem kohlensauren Baryt, essigsauren Baryt (statt des Bleizuckers) und Chlorbarium (als Mittel gegen Kesselstein). Der Aetzbaryt wird, um Transportkosten zu sparen, als Hydrat (BaO, HO) versendet. Man gewinnt dasselbe, indem man die Lösung des Aetzbaryts durch die aus den Flammöfen abgehende Hitze verdampft und durch die concentrirte Lauge in ähnlichen Gefässen weiter behandelt, wie sie zur Bereitung von geschmolzenem Natronhydrat Anwendung finden. Man giesst das geschmolzene Hydrat in passende Gefässe und erhält es auf diese Weise in leicht zu versendender Form. In der genannten Fabrik werden täglich 1000 Kilogr. Aetzbaryt (1 metr. Centner Aetzbaryt kostet 40 Frcs.) erzeugt. Der Besitzer obiger Fabrik schlägt, um die Verarbeitung der Melassen durch Barvt zu erleichtern, vor, die Zuckerfabrikanten sollten ihren Aetzbarvt beziehen und den erzeugten kohlensauren Baryt als Presskuchen in die Barytfabrik wieder zurückgehen lassen.

Ch. Lauth<sup>2</sup>) leitet behufs der Darstellung von Aetzbaryt Wasserdämpfe über rothglühendes Schwefelbarium, in der Erwartung (analog wie bei Schwefelcalcium), Schwefelwasserstoffgas und Baryt zu erhalten; allein es bildete sich Wasserstoffgas und schwefelsaurer Baryt:

Ba S + 4 HO = Ba O,  $SO_3 + 4$  H.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) giebt in seinem Ausstellungsberichte eine Schilderung der industriellen Anwendung der Barytverbindungen<sup>4</sup>) (Extraction des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft, Anwendung des Aetzbaryts zur Bereitung von Aetznatron, des Baryts anstatt des Bleioxydes in der Glasfabrikation, anstatt des Kalis zur Bereitung des Blutlaugensalzes, obgleich nach den Erfahrungen von E. Kopp Dampfblau mittelst Barytblutlaugensalz nicht so schön

<sup>1)</sup> A. Delaune, Répert. de chim. appl. 1863 p. 116; Dingl. Journ. CLXVII p. 398; Polyt. Centralbl. 1863 p. 286; Deutsche Gewerbezeit. 1863 p. 9; Chem. Centralbl. 1863 p. 588.

<sup>2)</sup> Ch. Lauth, Bullet. de la société chim. de Paris 1863 p. 249; Chem. Centralbl. 1863 p. 880.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 63-65.

<sup>4)</sup> Die von mir im Jahre 1862 (Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1862 p. 222—235) veröffentlichte Abhandlung über die Technologie des Baryts behandelt obigen Gegenstand weit erschöpfender.

und glänzend erzeugt werden kann, wie mit Kaliumblutlaugensalz, Anwendung des Baryts in der Zuckersabrikation, zur Bereitung von Cyanbarium, Barytweiss u. s. w. Was die Notiz über die Anwendung des Barytsalpeters zur Herstellung von Schiesspulver, namentlich Sprengpulver betrifft, über welche Esselens und Wynants Versuche mit günstigem Erfolge angestellt haben, so nehme ich die Priorität für diese Anwendung für mich in Anspruch. Seit dem Jahre 1855 1) habe ich selbst, haben ferner namhafte Salpeter- und Pulversabriken Versuche im Kleinen wie im Grossen über die Bereitung von Schiesspulver mittelst Barytsalpeter angestellt, die noch nicht so weit gediehen sind, um schon jetzt ein endgiltiges Urtheil über den Werth des Barytsalpeters für die Pulversabrikation fällen zu können.

W.

Hoffacker<sup>2</sup>) macht auf die Anwendbarkeit des Baryts in der Sodafabrikation aufmerksam.

#### Alaun und andere Thonerdesalze.

(Mit Einschluss der Kryolithindustrie.)

Im vorigen Jahresberichte 3) wurde ein Auszug einer Arbeit J. Thomsens in Kopenhagen über die Geschichte der Kryolithindustrie gegeben. In dieser Arbeit wurde der Ofen der Fabrik in Harburg, welche von H. Schwarz 4) beschrieben wurde, getadelt und die schwache Seite der Fabrik genannt. C. Dittmar 5) vertheidigt sich gegen die dänischen Angriffe und sagt, dass wenn der in Frage gezogene Flammofen auch nicht vollkommen ist, er doch ganz nach dem Ofen angelegt ist, welcher zur Zeit der Erbauung hiesiger Fabrik in Kopenhagen existirte. Der Ofen ist sogar von demselben Manne erbaut, welcher ihn in Kopenhagen nach Angabe Göker's, der die früheren Retortenöfen von Thomsen als unpraktisch verwarf, angelegt hat. Seitdem hat Thomsen, obwol im Göker'schen Ofen mit gutem Kryolith ein gutes Resultat erzielt worden war,

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 111.

<sup>2)</sup> Hoffacker, Jahresbericht 1863 p. 232,

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 291.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1862 p. 292.

<sup>5)</sup> C. Dittmar, Dingl. Journ. CLXVII p. 199; Polyt. Centralbl. 1863 p. 701.

Wagner, Jahresber. IX.

einen anderen Ofen construirt, der sich wenigstens im Sommer 1862 noch nicht als besser gegen den Göker'schen Ofen herausgestellt hatte, da die gebrannte Mischung eine geringere Ausbeute an Natron ergab, als die Harburger, wie der Verf. aus wiederholten Vergleichsanalysen mit Kopenhagener Mischungen ersehen hat. In Kopenhagen findet jetzt die Zersetzung des Gemisches aus Kryolith und Kreide durch Steinkohlenfeuer statt, welches einerseits über die auf Steinplatten ausgebreitete Mischung hinwegstreicht, andererseits unter den Steinplatten hinweggeht, so dass die Mischung jedenfalls gleichmässiger erhitzt wird, als bei uns, und wenig oder gar keine Klumpen ent-Diese Klumpen bilden sich bei der grösseren Hitze an der Feuerbrücke des Flammofens durch Zusammensinterung des Gemisches, während weiter ab von der Feuerbrücke die Zersetzung noch nicht vollständig erfolgt ist. Dies wäre nun die schwache Seite der Harburger Fabrik, da die Klumpen, wenn sie erkaltet sind, sehr hart werden und fast gar nicht auszulaugen sind, daher die Gesammtmischung eine weit geringere Ausbeute geben würde. Im glühenden Zustande sind die Klumpen aber weich, und dieselben werden, wenn die Zersetzung im Ofen überall erfolgt ist, mit der übrigen Mischung, oder auch einige Minuten früher, herausgezogen, zerdrückt und mit eisernen Krücken durch ein vor dem Ofen ausgespanntes Drahtnetz gerieben, wodurch die Klumpen eben so fein als die übrige Mischung werden. Was während des Durchreibens kalt und hart wird und nicht durch die Maschen des Netzes geht, wird gesammelt, unter den Kollergängen zermalmt, nochmals einem schwachen Glüben unterworfen und wieder durch das Drahtnetz hindurch gerieben. Das Durchgefallene giebt ganz dieselbe Ausbeute als gewöhnliche Mischung, ein Beweis, dass die Klumpenbildung eine geringere Ausbeute als die garantirte durchaus nicht verschuldet.

Wenn Thomsen ferner behauptet, die in Harburg benutzten Apparate seien eine Copie der Erfindungen Thomsen's, so ist dies ein Irrthum. So existirt z. B. eine Vorrichtung, welche ein weit feineres und innigeres Gemisch von Kryolith und Kreide liefert, als dies in Kopenhagen der Fall ist, und durch welche eine um circa 4 Proc. höhere Ausbeute als früher erzielt wird. Es ist dies ein grosses eisernes Rollirfass, in welches die Mischung, wenn sie von den Kollergängen heruntergebracht ist, hineinkommt, um durch 25 eiserne 24pfündige Kanonenkugeln aufs feinste zermalmt und weit inniger gemischt zu werden, als es unter den Kollergängen möglich war. Dass, je inniger die Mischung, eine desto bessere Zersetzung stattfinden muss, wird man gewiss zugeben, und es ergab daber auch die Kopenhagener gebrannte Mischung eine grössere Menge unzersetzten Kryoliths, als die Harburger.

J. Thomsen 1) (in Kopenhagen), bekanntlich der Urheber der Kryolithindustrie 2) beschreibt einen Kryolith-Sodaofen. Die Zersetzung des Kryoliths behufs der Sodagewinnung geht mit Hilfe von kohlensaurem Kalk und auf trockenem Wege vor sich 3). Schon lange bevor der Verf. die erste Kryolith-Sodafabrik gründete, hatte er sich überzeugt, dass nur diese Zersetzung eine zweckmässige und ökonomische Fabrikation gestattet, und dass die ebenfalls von ihm im Grossen versuchte Zersetzung des Kryoliths auf nassem Wege für technische Zwecke sich bedeutend kostspieliger stellt. Die Zersetzung des Kryoliths mittelst Kalkstein wird durch Erwärmung der Mischung unterstützt; sie tritt schon weit unter der Glühhitze ein. wenn die Bestandtheile sehr fein gepulvert sind, wird jedoch erst vollständig, wenn die Temperatur die Rothglühhitze erreicht. Da aber die Mischung von Kryolith und Kalkstein bei einer Temperatur, welche die Rothglühhitze nur wenig übersteigt, schon zu schmelzen beginnt. und es für den nachfolgenden Auslaugeprocess von ausserordentlicher Bedeutung ist, dass die Masse nicht bis zum Schmelzen erwärmt wird, so ist die Zersetzung auf dem trockenen Wege von besonderen Schwierigkeiten begleitet. Die Zersetzung geschieht bekanntlich im Flammofen; die Temperatur des Ofens muss aber zwischen bestimmten, ziem-Ist der Ofen zu warm, so schmilzt die lich engen Grenzen liegen. Mischung; ist er zu kalt, so geht die Zersetzung nicht vollständig von Ferner ist die Mischung des Kryoliths mit Kalkstein ein schlechter Wärmeleiter und der Ofen kann deshalb nur mit einer dunnen Schicht beschickt werden. In den gewöhnlichen Flammöfen ist eine zweckmässige Zersetzung nicht zu erreichen; die Temperatur des Ofens muss nämlich so gleichförmig sein, dass ein homogenes Produkt erzielt werden kann, ohne eine sehr hohe Feuerbrücke und einen dadurch bedingten sehr bedeutenden Kohlenverbrauch. Bei den gewöhnlichen Flammöfen ist aber die Hitze grösser in der Höbe der Brücke, als in der Höhe der Füchse; es findet also ein Temperaturunterschied nach der Länge des Ofens statt; ferner geschieht die Erwärmung nur von oben, es ist also ein beträchtlicher Temperaturunterschied dicht am Herd und an der Oberfläche der Beschickung. Uebel lassen sich durch fleissiges Umrühren der Masse nicht beseitigen, denn es bilden sich stets geschmolzene Theile, welche beim Umrühren die halb gebrannten Theile umschliessen und der Zersetzung Die Asche (die geglühte Mischung) eines solchen Ofens entziehen.

<sup>1)</sup> J. Thomsen, Dingl. Journ. CLXVII p. 362; Polyt. Centralbi 1863 p. 952.

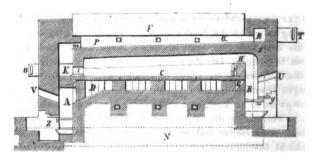
<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 291.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 235 u. 292.

enthält stets viele Klumpen, welche theils unzersetzte, theils geschmolzene Masse enthalten und sich nur sehr schwierig und theilweise auslaugen lassen. Ist die Asche aber gut geglüht, so bildet sich eine poröse Masse ohne Staub und ohne Klumpen von solcher Härte, dass sie sich mit der Hand nicht zerdrücken lässt.

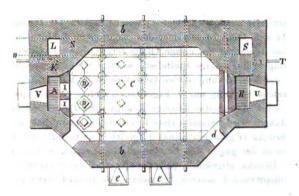
Der Verf. ist daher genöthigt gewesen, für die Kryolith-Sodafabrikation einen besonderen Ofen zu construiren, bei welchem eine
gleichmässige Temperatur durch seine ganze Länge dadurch erreicht
wird, dass derselbe mit zwei entgegengesetzten Feuerungen, deren
Hitze theils direkt, theils indirekt wirkt, versehen ist. Die Construktion dieses durch die Figuren 36, 37, 38 und 39 abgebildeten Ofens
ist folgende:





Der Herd C des Ofens ist aus feuerfesten Thonplatten von 20 Zoll im Quadrat und 8 Zoll Dicke gebildet; die Platten ruhen auf gemauerten Pfeilern, welche 9 Zoll im Quadrat halten und 12 Zoll Die Pfeiler sind so versetzt, dass die Flamme von der Feuerung A sich unter dem ganzen Herd regelmässig vertheilt. drei vordersten Pfeiler, welche dem Feuer am nächsten sind, müssen aus sehr feuerfesten Steinen hergestellt werden. An den Seiten berum ruhen die Platten auf den Seitenmauern, welche unter dem Herd 2 Zoll dicker als über demselben sind. Der untere Zug D,E, welcher also die Breite des ganzen Herdes hat und nirgends eine geringere Höhe als 12 Zoll, geht bei E in die zweite Feuerung B; an dieser Stelle, unter der Feuerbrücke H, steigt die untere Fläche so, dass der Die vereinigte Flamme der bei-Zug nur 5 bis 6 Zoll Höhe behält. den Feuerungen zieht dann über den Herd nach den Füchsen I,I und durch diese in den Kanal K, welcher durch die ganze Breite des Ofens Der Kanal K kommunicirt: 1) hinten mit dem Kanal L, welcher zum Hauptzugskanal N hinuntergeht, kann aber durch den Schieber O von diesem abgesperrt werden; 2) mit der Oeffnung m, welche die Flamme in den Raum P, zwischen dem Gewölbe und den Pfannen F, leitet. Dann geht der Zug durch die Füchse Q,Q,Q in den horizontalen Kanal R, welcher durch S mit dem Hauptkanal in Verbindung steht. Ist der Schieber T geschlossen, der Schieber O

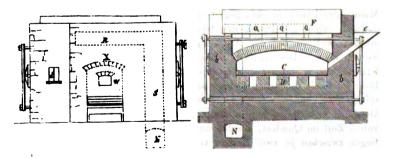
Fig. 37.



dagegen offen, so geht die Flamme aus dem Ofen direkt in den Hauptkanal, ohne die Pfannen zu erwärmen; ist aber O geschlossen und T offen, so geht der Zug unter den Pfannen hin.

Fig. 38.

Fig. 39.



Die beiden Roste sind gleich gross, 3 Fuss lang und 15 Zoll breit; die Roststäbe sind Stabeisen von  $\frac{5}{4}$  Zoll im Quadrat; die Schürlöcher U und O sind mit beweglichen Thonplatten zu schliessen. Die Vordermauer W der Feuerung, welche 18 Zoll dick ist, ist nicht mit den Seitenmauern verbunden; sie ruht auf den eisernen Balken y

und z und wird oben durch ein Gewölbe X geschlossen. Dadurch wird es möglich, eine Reparatur an den Feuerungen, den einzigen Stellen, welche von der Hitze stark angegriffen werden können, auszuführen, ohne dass die übrigen Theile des Ofens dabei leiden: Reparatur beschränkt sich dann auf das Herausnehmen dieses kleinen Theils der Vordermauer. Bei einem Ofen, welcher jetzt 8 Monate lang im Betriebe war und gegen 1000 Tonnen Asche verarbeitet hat. ist noch keine solche Reparatur nöthig gewesen. Die Fabrik Oeresund besitzt jetzt zwei solche Oefen, welche täglich 10 Tonnen Asche liefern; der eine Ofen ist seit 10, der andere seit 8 Monaten im Betriebe: eine Reparatur des ersten Ofens zeigte, dass das Gewölbe über der Feuerung A die einzige Stelle ist, wo der Ofen angegriffen wird, und nach der Verstärkung dieses Gewölbes wird hoffentlich eine Reparatur, welche beiläufig nur 8 Tage dauert, blos einmal jährlich erforderlich sein. Durch das fleissige Reinigen des Rostes mittelst eines eisernen Hakens wird derselbe stets frei von Schlacke erhalten. Durch die Feuerbrücke H geht ein Kanal a. welcher kalte Luft durch kleine Oeffnungen in der gegen den Feuerraum B gekehrten Seite leitet, wodurch die Brücke abgekühlt und der Rauch besser verbrannt wird. Die Seitenmauern b,b müssen besonders gut fundirt werden, da die Stabilität des Ofens wesentlich darauf beruht. Das Gewölbe ist 9 Zoll dick aus vertikal stehenden Steinen gemauert und steht ganz frei. Die Fugen gehen der Länge des Ofens parallel und das Hauptgewölbe bildet mit dem Gewölbe über dem Rost B ein zusammenhängendes Ganze mit fortlaufenden Fugen. Die Verankerung (Armirung) des Ofens besteht aus gusseisernen Platten von 3 Fuss + 2 Fuss, drei Stück an jeder Seite, welche durch ein Parallelogramm, das auf die Mitte jeder Platte drückt, gegen die Seitenmauern gehalten werden; dadurch wird der Druck des Gewölbes vollständig unschädlich gemacht, welches bei der Armirung ohne Wagebalken nicht erreicht werden kann. Die vorderste der oberen eisernen Stangen, welche der Flamme von m am meisten ausgesetzt ist, wird mit einem eisernen Rohr oder mit thönernen Röhren umgeben. Um die Kanäle K und R reinigen zu können, werden an passenden Stellen Löcher angebracht. Desgleichen befinden sich in der einen Seitenmauer vermauerte Löcher von 5 Zoll im Quadrat, um den unteren Zug zu reinigen; diese Löcher liegen zwischen je zwei Reihen von Pfeilern. Der Ofen kann aber jahrelang gehen, ohne dass der untere Zug D,E sich mit Asche füllt. Die Arbeitslöcher d,d werden stark überwölbt, da dieses Gewölbe einen Theil des Druckes des Hauptgewölbes tragen soll. Die Beschickung des Ofens geschieht durch die Trichter e. Es ist Sorge zu tragen, dass die Pfannen, welche auf dem Ofen angebracht werden, von Anfang an dicht sind, damit keine Lauge durch dieselben auf das Gewölbe dringt.

r

Der Herd des Ofens hat einen Flächenraum von 96 Quadratfuss; seine Breite ist 8 Fuss und die ganze Länge 13 Fuss. Der Ofen wird täglich 12 Mal beschickt, jedes Mal mit 500 Kilogr., er verarbeitet also täglich etwa 6 Tonnen Mischung, entsprechend  $2^{1}/_{2}$  Tonnen Kryolith. Die Heizung geschieht mit Steinkohlen, wovon täglich eirea  $4/_{5}$  Tonnen verbrannt werden, also  $1/_{7} - 1/_{8}$  vom Gewicht der Mischung. Durch die vom Herd abziehende Wärme wird in den auf dem Ofen stehenden Pfannen gleichzeitig das ganze Eindampfen der Sodalaugen bis zur Krystallisation erreicht, und ehe der Rauch in den Schornstein gelangt, zieht er unter einer eisernen Platte von etwa 60 Quadratfuss Fläche hin, auf welcher das Trocknen des Kalksteins erfolgt. Für einen täglichen Verbrauch von 50 Centnern Kryolith sind also zum Glühprocess, zum Abdampfen der Laugen und zum Trocknen von 75 Centnern porösen Kalksteins im Ganzen 16 Centner Steinkohlen hinreichend.

Ueber die Zweckmässigkeit dieses Ofens kann gegenwärtig kein Zweifel mehr stattfinden. Denn 1) ist der Verbrauch an Brennmaterial sehr gering, er beträgt nur 1/7 - 1/8 des Gewichts der Mischung; 2) giebt er ein durchaus gleichformiges Produkt, denn die Asche wird durch und durch glühend, ohne dass irgend ein Theil derselben schmilzt, so dass sie leicht und vollständig ausgelaugt werden kann, und 3) ist die Zersetzung des Kryoliths so vollständig, dass die Ausbeute fast den theoretischen Werth erreicht. Es geben nämlich 100 Pfd. reiner Kryolith 197 Pfd. Soda, während die theoretische Ausbeute 204 Pfd. beträgt, so dass also wenigstens 961/e Proc. des Kryoliths zersetzt werden, und dieses Resultat wird durch ein dem fabrikmässigen Auslaugen ganz analoges Verfahren erreicht, ohne dass die Asche zerschlagen oder zerrieben wird, und ohne dass man sie vollständiger und sorgsamer auslaugt, als es in der grossen Fabrikation überhaupt möglich ist.

R. Wagner 1) empfiehlt den Baryt zum Zersetzen des Kryoliths 2). Das hierbei sich bildende Fluorbarium liesse sich dadurch verwerthen, dass man es durch Glaubersalz in Permanentweiss überführt, während das Fluornatrium auf dieselbe Weise wie nach dem Vorschlage von Sauerwein 3) entweder durch Kalk oder besser wieder durch Baryt in Aetznatron umgewandelt wird. Im letztern Falle hätte man die Kryolithindustrie mit der Barytindustrie zu combiniren.

<sup>1)</sup> R. Wagner, Originalmittheilung

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 291.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 297.

Wie es heisst, soll man von Seite der Ultramarinfabrikanten und der Fabrikanten von Cement auf den Kryolith aufmerksam geworden sein.

L. Schuch 1) beschäftigte sich mit Versuchen über das Verhalten des Kryoliths zu Natronlauge und beim Glühen in Wasserdampf. In einem grossen Ueberschusse verdünnter heisser Natronlauge ist der fein zerriebene Kryolith löslich. man durch diese Lösung Kohlensäuregas, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung des Kryoliths. Kocht man aber Kryolithpulver mit überschüssiger concentrirter Natronlauge, so erhält man eine Lösung von Thonerde und Fluornatrium, welches in der Natronlauge fast unlöslich ist und als Salzkruste, mit mehr oder weniger unzersetztem Kryolith gemengt, zurückbleibt. Das Kochen muss in einer Platinschale oder in einem blanken eisernen Kessel unter beständigem Umrühren geschehen. In Glasgefässen setzt sich die Masse fest an und bewirkt deren Zerspringen. Man giesst die thonerdebaltige Lauge ab, lässt sie abtropfen, wäscht die Salzmasse mit wenig kaltem Wasser ab, presst sie zwischen Papier, löst sie wieder in siedendem Wasser, filtrirt den unzersetzten Kryolith ab und erhält das Fluornatrium durch Einkochen in Form von Salzkrusten. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in kleinen Würfeln krystallisirt; aus einer Lösung, die kohlensaures Natron enthält, krystallisirt es in kleinen Oktaedern. Es ist in siedendem Wasser nicht löslicher als in kaltem. 1 Theil Salz erfordert 25 Theile Wasser zur Auflösung; dabei löst es sich nur sehr langsam auf. Enthält die Lösung bei seiner Bereitung Thonerde aufgelöst, so kann man diese durch vorsichtige Zumischung von kieselsaurem Natron ausfällen, von dem ein etwa zugesetzter Ueberschuss durch eingeleitete Kohlensäure zersetzt werden kann. fein zerriebener Kryolith in einem Platingefässe bei stärkster Weissglühhitze geschmolzen, während man Wasserdampf darauf leitet, so wird alles Fluor und Fluornatrium weggeführt und es bleibt unschmelzbare reine Thonerde in Form einer weissen, beim Zerdrücken in glänzende hexagonale Krystallblättchen sich zertheilenden Masse zurück. Eben so verhält sich reines, durch Sublimation krystallisirtes Fluor-Die entstehende Thonerde behält die Form der Krystalle.

Mit dem Kryolith kommt zuweilen eine calciumhaltige Varietät, der Pachnolith (von πάχνη, Reif) vor, der nach A. Knop<sup>2</sup>) nach



<sup>1)</sup> L. Schuch, Annal. der Chemie u. Pharm. LXXVI p. 108; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 63; Chem. Centralbl. 1863 p. 816; Bullet. de la société chim. 1863 p. 400; Répert. de chim. appl. 1863 p. 257.

<sup>2)</sup> A. Knop, Annal, der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 61; Chem. Centralbl. 1864 p. 110.

der Formel Al<sub>2</sub> Fl<sub>3</sub>, 3 Ca Na Fl + 2 HO zusammengesetzt ist und nur 12,38 Proc. Natrium enthält.

Bei der Verarbeitung des Kryoliths mit Hilfe von Kalk 1) findet das Unangenehme statt, dass alles Fluor des Kryoliths als Fluorcalcium zurückbleibt, welches fast werthlos ist und eine zweckmässige Benutzung noch nicht gefunden hat. Bei Anwendung von Schwefelsäure nach dem Vorschlage von Persoz<sup>2</sup>) bilden sich dagegen grosse Mengen von Flusssäure, die man auch als ein höchst lästiges Produkt betrachtet, da sie noch schädlicher ist als die salzsauren Dämpfe der Sodafabriken. Diese Flusssäure jedoch könnte zweckmässige Verwendung finden zum Aufschliessen des Feldspathes und ähnlicher Gesteine behufs der Gewinnung von Potasche. Es ware ferner der Mühe werth zu versuchen, ob das Fluor des Kryoliths während seiner Verarbeitung nicht in Gestalt von Fluorsilicium entfernt werden könnte. dadurch, dass man den fein gemahlenen Kryolith vor seiner Behandlung mit Schwefelsäure und Kieselerde mengt. Das Fluorsilicium giebt mit Wasser zusammengebracht Kieselsäuregallerte, die ein höchst werthvolles Nebenprodukt ist und nach dem Trocknen von neuem zum Aufschliessen von Kryolith, oder zur Bereitung von Wasserglas, zur Fabrikation von Cement, zur Entkalkung des Rübensaftes3), zur Fabrikation von alaunfestem Ultramarin u. dergl. verwendet werden kann, während die von der Kieselerde getrennte stark saure Flüssigkeit, die Kieselfluorwasserstoffsäure in technischer Hinsicht alle Beachtung verdient; sie ist anzuwenden vorgeschlagen worden bei der Herstellung künstlicher Steine und zur Fixation von Farben in der Stereochromie 4), als Surrogat der Weinsäure in der Färberei und Druckerei 5), beim Weisssieden der Stecknadeln 6), zur Fabrikation der Soda direkt aus dem Kochsalze nach Kessler's Vorschlage 7), zur Potaschegewinnung aus Abraumsalz, den Mutterlaugen der Salinen, dem Meerwasser, kurz in allen Fällen, wo Kali neben Natron vorkommt 8). Die Kieselfluorwasserstoffsäure enthält im Wesentlichen die wirksamen Bestandtheile des Wasserglases, um derent-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 297.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859 p. 213.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 343; 1861 p. 377.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1855 p. 94.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1861 p. 581.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1861 p. 119.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1863 p. 228.

<sup>8)</sup> Dieses Verfahren der Potaschengewinnung gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Kieselfluorkaliums und dessen leichte Zersetzbarkeit durch Kalk- und Barythydrat.

willen dasselbe in vielen Fällen industrielle Anwendung findet, und diese Bestandtheile noch dazu in der geeignetsten Form. Eine höchst wichtige Eigenschaft der Kieselfluorwasserstoffsäure, einer Säure, die ohne Umstände in Steinzeug - oder Glasgefässen auf bewahrt werden kann, ist die, dass sie im concentrirten Zustande beim Erhitzen Kieselerde löst (!) und sich in Fluorsilicium und Fluorwasserstoffsäure umwandelt. Dass diese interessante Säure von Seite der Chemiker einer genauen Untersuchung dringend bedürftig ist, liegt nach obigen Andeutungen auf der Hand. Fluorsilicium und dessen Umsetzungsprodukte mit Wasser werden in der Zukunftstechnologie zuverlässig eine hervorragende Rolle spielen.

A. W. Hofmann 1) giebt einen Bericht über den Standpunkt der Alaunfabrikation, wie er auf der internationalen Ausstellung in London im Jahre 1862 zu Tage getreten ist. Als die beiden Hauptfortschritte derselben bezeichnet er a) die direkte Anwendung der Schwefelsäure an Stelle derjenigen Schwefelsäure, die durch Verwitterung der Pyrite, namentlich des Vitriolkieses sich bildet, b) die Vertretung des Kalis im Alaun durch Ammoniak. Er beschreibt die Fabrikation des Alauns durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf thonerdehaltige Mineralien, die des Ammoniak-Alauns, der schwefelsauren Thonerde, des Alaun-Kuchens (alum-cake) (worunter man das Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon versteht, von welchem die Kieselerde des Thons nicht getrennt wurde und das zur Fabrikation geringer Papiersorten Anwendung findet), des Thonerde-Alauns (alumina-alum), eine Mischung von Kali-Alaun mit schwefelsaurer Thonerde, die man durch Behandeln von Alunit von Mont d'Oré im Departement Nièvre 2) mit Schwefelsäure darstellt, des Natron-Aluminates (aus Diaspor 3) und Kryolith) und der Anwendung desselben 4).

# Wasserglas.

W. Gossage<sup>5</sup>) stellt Natron- und Kaliwasserglas dar durch Zersetzen von Chlornatrium oder Chlorkalium durch Kieselerde bei Gegenwart von Wasserdämpfen.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 65—69.
2) Vergl. Catalogue des products de l'empire français. Exposition de

Vergl. Catalogue des products de l'empire français. Exposition de 1862 à Londres; Paris 1862 p. 43 (No. 161).

<sup>3)</sup> Vergl. Jahresbericht 1863 p. 11.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1857 p. 395; 1862 p. 308 u. 601.

<sup>5)</sup> Vergl. d. Jahresbericht p. 225.

E. Resch¹) schlägt die Anwendung der Wasserglasgallerte im Bauwesen vor. Man hat zu Hirschwang eine aus schlechten Ziegeln gefertigte Esse dadurch vollständig conservirt, dass sie mehrmals mit Wasserglaslösung von Wagenmann u. Comp. gestrichen wurde. Die Lösung aus ¹/₃ Wasserglas und ²/₃ Wasser wurde vorsichtig warm aufgetragen, so dass sie sich gerade nur einsog und dieser Anstrich nach gehörigem Trocknen so oft wiederholt, bis er sich im trocknen Zustande rauh anfühlte, dann wurde mit einer Lösung aus gleichen Theilen Wasserglas und Wasser gestrichen, bis sich im trocknen Zustande ein matter Glanz zeigte. Auch ganz frisches Holzwerk, welches in dieser Weise behandelt wurde, bis man wahrnahm, dass sich die Lösung nur noch schwer einzog, hat sich öhne Risse und Verdrebungen erhalten.

A. Scheurer-Kestner<sup>2</sup>) macht Mittheilungen über die Darstellung des kieselsauren Natrons. Für den Zeugdruck, wo das kieselsaure Natron dazu dient, die Befestigung der Beizen zu vollenden, wird das am wenigsten alkalische Präparat dem alkalireichen vorgezogen, da letzteres bei gewissen Beizen, wie den Thonerdebeizen, schädlich wirkt. Bei der Fabrikation des Natronwasserglases wird durch das Zusammenschmelzen von Quarz und Soda auch zunächst ein natronarmes Produkt erzielt; die Schmelze enthält 25.5 Proc. Natron und 74.5 Proc. Kieselsäure, entsprechend der Formel NaO, 2 SiO<sub>2</sub>. Bei dem Auflösen und Eindampfen wird jedoch ein Theil der Kieselsäure ausgeschieden und das Produkt dadurch alkalireicher. In der gewöhnlich dargestellten Lösung von 1,16 spec. Gew. (200 B.) sind nach den Analysen des Verf. auf 100 Th. festen Salzes 26,3 bis 27,2 Th. Natron enthalten. Es ist jedoch üblich, diese Lösung bis zu einer Dichte von 1,58 (500 B.) einzukochen; dabei scheidet sich von Neuem Kieselsäure ab, das Silicat wird wieder natronreicher und enthält nun 28,9 bis 31,5 Proc. Natron; seine Zusammensetzung nähert sich der Formel 3 NaO, 4 SiO<sub>4</sub>. Es sind demnach zu dem oben bezeichneten Zwecke die schwächeren Lösungen des kieselsauren Natrons vorzuziehen, weil sie weniger alkalisch sind.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) giebt in seinen Berichten über die chemische Industrie auf der Londoner Ausstellung eine Schilderung der Darstellung und der Anwendung der löslichen kieselsauren Alkalien.

<sup>1)</sup> E. Resch, Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 104; Dingl. Journ. CLXVII p. 279; Polyt. Centralbl. 1863 p. 348.

<sup>2)</sup> A. Scheurer-Kestner, Repert de chim. appl. 1863 p. 150; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1240.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 88.

#### Seife.

Das Breslauer Gewerbeblatt 1) bringt eine Beschreibung der grossen Seifenfabrik von Gontard in St. Quen bei Paris, die wir auszugsweise mittheilen. Die Seifenfabrikation in Frankreich hat sich früher zum grossen Theil in Marseille concentrirt. Grossartige Sodafabriken, die das Seesalz von der französischen und spanischen Küste, den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation aus Sicilien oder Pyrite aus Spanien auf das leichteste beziehen können, sind daselbstseit längerer Zeit etablirt und liefern somit das Alkali zu den billigsten Ausserdem ist die Zufuhr von Fettstoffen, vor Allem der geringeren Baumölsorten aus der Provence, aus Spanien, Italien, Kleinasien und Griechenland ungemein erleichtert. Die schon im vorigen Jahrhundert berühmte Marseiller Baumöl-Sodaseife ist noch heute für den Verbrauch im Grossen, in Bleichereien, Färbereien und Druckereien fast unentbehrlich und bildet einen sehr bedeutenden Fabrikationszweig Frankreichs. Die Seifenfabriken in Marseille zeichnen sich indessen durch schlechte, unreinliche, veraltete Einrichtungen nicht zu ihrem Vortheile aus. Die Fabrik von St. Ouen liegt im freien Felde in unmittelbarer Nähe des Bahnhofs und Kanalbassins von St. Ouen und steht in unmittelbarer Verbindung mit der Pariser Gürtelbahn und dadurch mit allen französischen Eisenbahnen. Die Kessel von Holz mit einem Boden aus Eisenblech und mit Bleiblech ausgeschlagen stehen im Boden, sie ragen in unterirdische Keller hinab, so dass man leicht zu ihren unteren Theilen hinzugelangen und jede leckende Stelle entdecken kann. Seife wird darin mit überhitztem Dampfe gekocht, der durch Schlangen am Boden geleitet wird. Der Dampf wird von 3 Dampfkesseln von 25 Pferdekraft geliefert, dann durch ein System von gezogenen eisernen Röhren geleitet, welche durch eine besondere Feuerung fast zum Rothglüben erhitzt und dadurch überhitzt werden.

Da alle Arbeiten zu ebener Erde ausgeführt werden, sind besondere Hebevorrichtungen ausser den Wasser- und Laugepumpen nicht nöthig. Man fabricirt nur Kernseife, deren Zusammensetzung aus 60 Proc. Fettsäure, 6 Proc. Natron und 34 Proc. Wasser sehr konstant erhalten wird. Diese Seife ist vollkommen neutral und daher sowol zum Waschen für die Hände, als auch bei den Operationen der Technik vortrefflich zu verwenden. Zum Entschälen der Seide, zum Aviviren der Krappfarben, zur Behandlung von Wollstoffen ist

<sup>1)</sup> Nach dem Cosmos von Moigno und Breslauer Gewerbeblatt im Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 102; Gewerbeblatt f. das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 196; Dingl. Journ. CLXVIII p. 76; Polyt. Centralbl. 1863 p. 676.

nur solche neutrale Seife gut zu gebrauchen. Beim Waschen des Leinenzeugs etc. bewährt sich diese Seife als die billigste, indem sie sich wegen ihres geringen Wassergehaltes nur langsam auflöst, während die wasserreichen Kokosnussöl-, Palmöl- oder Harzseifen, die einen Ueberschuss von Alkali und Wasser enthalten, zum grössten Theile im Wasser zerfliessen. Die Gontard'sche Seife nimmt also denselben Rang ein wie die deutsche Talgkernseife, nur dass dazu statt Talg meistens Oliven-, Sesam- und Erdnussöl verwendet wird. Letztere beiden Oelsorten werden in einem kolossalen, mit der Fabrik verbundenen Oelmühlen-Etablissement selbst gewonnen, während das Olivenöl aus Südfrankreich bezogen wird. Meist wird von letzterem nur eine kleine Menge rein, grösstentheils aber die letzte, schlechteste, dicke Sorte, die in Frankreich Ressence genannt wird, angewendet. Die bläuliche Färbung und Marmorirung der Seife durch Schwefeleisen ist die sicherste Garantie für einen geringen Wassergehalt, indem sich sonst die suspendirten Theilchen beim Erkalten der flüssigen Seifenmasse absetzen würden.

In fünf grossen, gemauerten, wasserdichten Bassins werden die Aetznatronlaugen von verschiedenen Stärkegraden aufbewahrt. erhält durch Mischung eine Lauge von mittlerer Stärke, von 100 B., deren trockener Rückstand circa 31 Proc. Aetznatron, circa 9 Proc. kohlensaures Natron, 6-8 Proc. Schwefelnatrium, 4-7 Proc. schwefelsaures Natron und 6-10 Proc. Kochsalz enthält, während der Rest aus Feuchtigkeit besteht. Es werden jedesmal zwei Kochkessel gleichzeitig beschickt. Man füllt in jeden 1500 Liter Lauge von mittlerer Stärke ein und erwärmt sie durch die Dampfschlange mässig. auf werden die Fässer, welche etwa 3500 Liter Oel enthalten, über einen mit Blei ausgeschlagenen Kanal gerollt, der nach den Kesseln zu geneigt ist. Man schlägt die Spunde heraus und lässt das Oel in den Kanal und von dort in die Kessel fliessen. Hier trifft es mit der mässig warmen Lauge zusammen und es beginnt nunmehr bald die Bildung von Seifenleim. In dem Maasse, als die Verbindung der Fettsäuren mit den Alkalien vorschreitet, verdickt sich die Masse. 24-48 Stunden zeigt sich die Verseifung hinreichend weit vorgeschritten, das vorhandene Aetznatron hinreichend gebunden, um zum ersten Aussalzen schreiten zu können. Von dieser ersten Operation der Seifenleimbildung (Empâtage) hängt der Erfolg am meisten ab. Man unterbricht das Kochen und bringt 600--800 Liter sehr starke salzreiche Lauge in den Kessel, während man die Seife mit einem viereckigen Brettchen von circa einem Quadratfuss, das an einer langen Stange befestigt ist, zusammenstösst und so die Lauge inkorporirt. Die Masse wird körnig, das überflüssige Wasser, das ausgeschiedene Glycerin und die nicht verbundenen Salze scheiden sich als Unterlauge

ab. Man sperrt den Dampf völlig ab und überlässt die Masse einige Stunden der Ruhe, worauf man die Lauge durch Oeffnen eines konischen Ventils am Boden abfliessen lässt. Sie kann eingedampft und nach der Ausscheidung der Salze auf Glycerin verarbeitet werden, indem man dieses durch überhitzten Wasserdampf abdestillirt. Sollte die Seife noch nicht hinreichend rein und fest sein, so wiederholt man das Aussalzen mit immer stärker salzhaltigen Laugen.

Man giesst auf die Hierauf schreitet man zum Fertigkochen. Seife 1200-1400 Liter starke Lauge und lässt einige Stunden lang Die Seifenkörnchen, die in dieser starken Lauge unlöslich sind, verdichten sich immer mehr., sie nehmen Alkali auf und geben In der Unterlauge bleibt das Kochsalz und das überschüssige Wasser. Man lässt absetzen und zieht diese nur noch wenig alkalische Lauge ab, um frische, starke Lauge von Neuem zuzugeben. So fährt man fort, bis die Seife kein Aetznatron mehr aufnimmt, die Lauge daher durch das längere Kochen und die Verdunstung specifisch schwerer wird, während sie früher durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Alkali specifisch leichter wurde. Die so fertig gekochte Seife zeigt einen durchaus nicht unangenehmen charakteristischen Ge-Sie löst sich in heissem Wasser, ohne Oeltröpfehen auf der Oberfläche auszuscheiden, und giebt beim Drücken zwischen Daumen und Zeigefinger einen festen Span. Sie zeigt in diesem Zustande eine dunkelschwarzblaue Farbe (von Schwefeleisen). Will man weisse Seife darstellen, so muss man sie mit mehr Wasser verflüssigen. Arbeiter steigt auf eine über dem Kessel gelegene Plattform und stösst das oben erwähnte Rührscheit bis auf den Boden des Kessels hinunter. In die dadurch gebildete Oeffnung giesst ein zweiter Arbeiter einige Liter schwache Lauge, der erste Arbeiter zieht sein Rührscheit wieder zurück, stösst an einer andern Stelle ein u. s. f., bis auf 40 bis 50 Mal 800 Liter Lauge konsumirt sind. Man giebt dann etwas Dampf. die Körner lösen sich auf und die trüben Verunreinigungen fallen beim ruhigen Abkühlen zu Boden.

Um dagegen die eigenthümlichen flammigen Zeichnungen der Kernseife herzustellen, werden circa drei Pfund Eisenvitriol oder Eisenoxyd eingerührt, gleichzeitig aber so viel starke Lauge zugesetzt, als nöthig ist, um den gebildeten Niederschlag zu der eigenthümlichen Vertheilung in Flammen und Streifen zu disponiren. Es gehört zu dieser Marmorirung viel praktisches Geschick. Ist die Seife zu wasserhaltig oder kühlt sie sich zu langsam ab, so setzt sich der Niederschlag zu leicht ab und die Marmorirung geht verloren. Die Seife wird mit kupfernen Schöpfkellen in Kanäle gegossen, die sie nach den Füllkästen, grossen Bassins, die circa 3½ Fuss hoch sind, führen. Die Lauge setzt sich am Boden ab und nach 5 bis 6 Tagen ist die

Seife genügend hart. Man schneidet die Seifenmasse mit langen Messern in grosse Blöcke, die man mittelst feiner Drähte weiter zertheilt. Die Seife ist noch weich und lässt sich daher noch nicht versenden. Um sie hart zu machen, ohne dass sie das gebundene Wasser verliert und zu sehr schwindet, taucht man sie in eine besonders starke Lauge, worin das Erhärten in 12—15 Tagen vor sich gebt. Die Seife ist alsdann zum Versandt fertig. Die Fabrik in St. Ouen besitzt acht Seifenkessel von 15,000 Liter Fassungsraum, 24 Bassins zur Filtration der Laugen und 30 Sätze Füllkästen. Täglich werden 280 Centner Seife fertig, was im Jahre circa 80,000 Centner Seife beträgt. Die Arbeiter, vierzig an der Zahl, kosten höchstens 200 Franken Lohn per Tag, während der Werth des täglich erzeugten Produkts mindestens 12,000 Franken beträgt. Der Pariser Markt wird zur Hälfte, der der nördlichen Provinzen zum grössten Theile von dieser Fabrik versorgt.

W. Stein 1) theilt folgende Analyse einer in London fabricirten gelben Seife (Yellow soap) mit:

Wasser	22,23
Natron	8,03
Fettsäure und Harz	62,95
Mineralische Beimengungen	6,79
	100.00

Fr. Storer<sup>2</sup>) berichtet über wasserglashaltige Seifen<sup>3</sup>). In Folge der durch den amerikanischen Bürgerkrieg hervorgerufenen bedeutenden Preissteigerung des Kolophoniums sind die Seifenfabrikanten der Nordstaaten gezwungen, das Harz bei der Darstellung der ordinären Seifen durch eine andere Substanz zu ersetzen. Sie benutzen dazu das schon so oft als Surrogat für die Seife empfohlene kieselsaure Natron, bewirken aber die Vereinigung auf eine neue Weise. Sie setzen nämlich das Wasserglas zu der aus dem Kessel in die Form geschöpften noch heissen Seifenlösung und rühren hierauf das Ganze bis beinahe zum Erstarrungsmoment tüchtig durcheinander. Von dem Wasserglas, welches eine Dichte von 350 B. hat, werden

W. Stein, Amtl. Bericht über die Ausstellung zu London 1862;
 Bd. I; Berlin 1863 p. 624.

<sup>2)</sup> Fr. Storer, Répert. de chim. appl. 1863 p. 5; Dingl. Journ. CLXVIII p. 463; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 312; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 222; Hess. Gewerbebl. 1863 p. 256; Polyt. Centralbl. 1863 p. 623; Polyt. Notizbl. 1863 p. 153.

<sup>3)</sup> Vergleiche die Arbeiten von W. Gossage und Alex. Müller über denselben Gegenstand Jahresbericht 1855 p. 81. — (Auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 wurde ein englischer Aussteller von mit Wasserglas versetzter Seife durch eine Medaille ausgezeichnet; vergl. Amtl. Bericht; Bd. I Berlin 1863 p. 626.)

25 bis 40. ja sogar 60 Proc. zu der Seifenlösung zugefügt: es ist aber zu einer völligen Vereinigung der Seife mit dem kieselsauren Natron durchaus nothwendig, dass das letztere möglichst mit Kieselsäure gesättigt ist (es enthält gewöhnlich auf 2 Aequivalent Natron 5 Aequivalent Kieselsäure), denn die Erfahrung hat gelehrt, dass sich von einem kieselsäurearmen Salze nur eine kleine Menge mit der Seife innig vereinigt. Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen hat diese Wasserglasseife die Harzseife vollständig ersetzt, sie ist sogar in manchen Fällen der reinen Fettseife vorgezogen worden (so in einem Etablissement zum Reinigen wollener und halbwolleger Gewebe). besitzt, selbst bei einem Gehalt an Wasserglas von 60 Proc., ziemliche Konsistenz, ist nicht klebrig wie die Harzseife, und frei von jenem unangenehmen Geruch, welchen die letztere bei einem etwas hohen Harz-Sie schäumt wie gewöhnliche Seife und ihre Wirkung beim Wasch- und Reinigungsprocess ist ihres Gehaltes von Fettsäuren halber nicht derjenigen des reinen Wasserglases gleich zu stellen.

#### Borax.

H. Reck 1) macht Mittheilung über die Kalk-Natron-Borat-Lager 2) in der Provinz Tarapaca in Peru. Das Vorkommen dieses Minerals in der Pampa del Tamarugal ist eine höchst eigenthümliche Erscheinung. Er ist bis jetzt in Südamerika nur in der Provinz Tarapaca allein, und zwar erst seit einigen Jahren bekannt Im Allgemeinen ist dieses Vorkommen unabhängig von dem des Natronsalpeters, es tritt nur mit ganz geringen Ausnahmen dicht an den Grenzen der Salpeterselder auf, während es hauptsächlich isolirt in den westlichsten Theilen der Pampa del Tamarugal, d. i. in den Calichales, auftritt. Unter einer dünnen, leichten Kruste, welche hier ein Konglomerat von kalkigen, erdigen und Salztheilen bildet. liegt der Borax in einer weichen, weisslichen, thonigen Sanderde ein-Man findet ihn weder in Gängen, noch in Lagern, sondern in isolirt nebeneinander liegenden dicken Knollen, welche nach der Landessprache "Papas", d. i. Kartoffeln, genannt werden. von schmutzig weisslichgelber Farbe und von verschiedenen Dimensionen bis zu 5 Zoll Durchmesser. Diese natürlichen Boraxpapas haben nach verschiedenen Analysen folgende Zusammensetzung ergeben:

<sup>1)</sup> H. Reck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 228.

Jahresbericht 1855 p. 108; 1856 p. 163; 1858 p. 226; 1859 p. 235;
 1861 p. 265.

Wasser	27,22	
Schwefelsäure	1,10	Mit der Borsäure zusam-
Kalk	14,32	men findet sich ungefähr 1 Proc. Salpetersäure mit
Natron	8,22	1 Proc. Salpetersäure mit
Kali	0,51	Spuren von Phosphor-
Borsäure	46,66	säure und Jod.
Verlust	1,97	i.
	100,00	-

Die Gewinnung dieser rohen Papas ist sehr einfach. Die Arbeiter, welche mit deren Zutageförderung beschäftigt werden, erkennen deren Vorhandensein durch die Praxis und aussere Anzeichen auf der Oberfläche der Kruste. Mittelst Keil - und Rodehauen beseitigen sie dieselbe leicht und schnell, und nehmen dann die Papas mit Schaufeln aus dem Sande, der oft auf 3-6 Fuss Tiefe damit angefüllt ist. Bei dieser Arbeit beschäftigt man arme schwache Personen, als Frauen und Kinder, welche je nach der geförderten Quantität täglich 2-3 Thaler verdienen. Der Preis von einem Centner Boraxpapas im rohen Zustande bei etwa 10 Proc. Feuchtigkeitsgehalt beträgt in den sogenannten Boraxgräbereien zwischen 12 und 16 Reales. Hierzu kommt eine Fracht von 10-12 Reales für den Centner bis zum Hafen, so dass also der Centner in den Magazinen auf 22-28 Reales zu stehen Hier werden sie getrocknet, in Säcke gepackt und an Bord der Schiffe gebracht, woselbst der Centner Boraxpapas incl. Sack nunmehr den Preis von etwa 4 Thir. 71/9 Sgr. erhält. Die grosse Differenz in den Preisen und Frachten zwischen Borax und Salpeter rührt einfach daher, dass der Export des Boraxes von Staatswegen verboten Die Lieferanten laufen, da sie ihn als Contrebande ausführen müssen, viele Gefahr und deshalb wird der Preis des Boraxes immer so hoch gehalten. Das alleinige Ziel dieser rohen Boraspapas ist England, wo der raffinirte Borax dargestellt wird. Mehrere deutsche Landsleute in Iquique vereinigten sich im Februar 1862 unter der technischen Leitung des Hütteningenieurs Brückner aus Gotha zu einer provisorischen Gesellschaft, um raffinirten Borax zu fabriciren. Die Versuche fielen sehr glücklich aus und ergaben ein sehr gutes Da jedoch die Handelsconjunkturen der Zeit überall sehr ungünstig waren, so hat die Gesellschaft im Juli 1862, bis auf bessere Zeiten wartend, mit der Fabrikation vorläufig wieder aufgehört. Ganzen sind nach einer Schätzung nicht mehr als 20-25,000 Centner Boraxpapas exportirt.

A. W. Hofmann 1) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der Gewinnung der Borsäure, namentlich der aus den Lagunen

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 85-87. Wagner, Jahresber. IX.

Toscana's, in welchen die Existenz der Borsaure bekanntlich im Jahre 1777 durch Peter Hoeffer dargethan wurde. Die Entwickelung der Borsaureindustrie in Toscana zerfällt in vier Perioden, nämlich:

- I. Periode der vorübergehenden Gewinnung (period of desultory effort). In den ersten 41 Jahren (von 1777 bis zum Jahre 1818) wurde die Gewinnung der Borsäure wiederholt begonnen und wie es scheint aus Mangel an Kapital und an Umsicht wieder ausgesetzt;
- II. Periode der Borsäuregewinnung mittelst künstlicker Wärme. Die zweite Periode erstreckt sich über 10 Jahre und beginnt mit dem Jahre 1818, in welchem Graf Larderel seine nach ihm benannten Fabriken am Monte Cerboli anlegte. Die Ausbringungskosten waren sehr bedeutend und verschlangen allen Gewinn. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 90 Tonnen jährlich;
- III. Periods der Borsäuregewinnung mittelst natürlicher Wärme. Der dritte Zeitraum dauert von 1818 1854 und in ihm entwickelte sich die Borsäureproduktion. Das Characteristische dieser Periode ist, dass man die Hitze der Suffioni zum Abdampfen der Borsäurelösung anwendete. Die Schnelligkeit, mit welcher die neue Industrie sich entwickelte, erhellt am besten aus der statistischen Zusammenstellung der Produktion (in Kilogr.):

717,333 Kilogr.
841,584 "
885,046 "
1,000,000 "
1,166,666 "
1,333,333 "
1,633,333

Im Augenblick produciren die Erben des Grafen Larderel mehr als 2 Millionen Kilogr. bei 100° getrockneter Borsaure. (Im Jahre 1858 kosteten 100 Kilogr. Borsaure in Livorno 130 Frcs., im Mai 1862 nur noch 80 Frcs.)

IV. Periode der Anlage künstlicher Suffioni. Die Idee, künstliche Suffioni anzulegen, rührt von Professor Garreri in Florenz her, realisirt wurde sie 1854 durch Manteri in der Fabrik von Durval. Es wird in den borsäurehaltigen Grund einfach ein artesischer Brunnen gebohrt und somit ein künstlicher Suffione gebildet, um welchen herum eine Lagune angelegt wird. In dem ersten Jahre der Einrichtung einer künstlichen Suffione producirte Durval aus dieser Quelle bereits 60,000 Kilogr. Borsäure.

Die Suffioni enthalten ausser der Borsäure auch noch andere Stoffe, die von Travale z. B. enthalten ausserdem die Sulfate von Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Rubidion, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und organische Substanzen. Wie gross die Menge dieser Körper ist, erhellt aus einem in Travale augestellten Versuche. Vier Suffioni

in der Umgegend von Travale gaben innerhalb 24 Stunden nicht weniger als 5000 Kilogr. Salz, bestehend aus 150 Kilogr. Borsäure. 320 Kilogr. organischer Substanz, 1500 Kilogr. schwefelsaurem Ammoniak (= 30 Ctr.!) 1), 750 Kilogr. schwefelsaurem Eisen- und Manganoxydul, 1750 Kilogr. Bittersalz und 530 Kilogr. schwefelsaurem Kali. Natron, Kalk, Strontian und Thonerde. Bechi, welcher früher das gleichzeitige Vorkommen von Borsäure und Ammoniak dem Vorhandensein von Borstickstoff in dem Erdinnern zuschrieb, durch welche die Dampfquellen sich Bahn brechen, ist gegenwartig mehr geneigt, die Borsäure der Zersetzung von borsaurem Kalk zuzuschreiben 2). cielle Versuche haben gelehrt, dass ein Strom überhitzten Dampfes über rothglühenden borsauren Kalk geleitet, reichliche Mengen von Borsäure mit sich fortreisst. Das Ammoniak ist wahrscheinlich ein Produkt der stickstoffhaltigen organischen Körper, die in reichlicher Menge in den Gebirgen Toscana's vorkommen. Das Erdreich in der Umgebung der Lagunen enthält schwefelsaures Ammoniak in grosser Menge; dieses Salz findet sich auch in Verbindung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Natron und Magnesia in Gestalt bald amorpher. bald krystallinischer Krusten, welche nach Bechi nach der Formel (FeO, MgO, NaO), SO<sub>3</sub> + 10 NH<sub>4</sub>O, SO<sub>3</sub> + 9 HO zusummengesetzt sind und den Namen Boussingaultit erhielten.

## Eisenpräparate.

Fr. Stolba<sup>3</sup>) (in Prag) analysirte eine unter dem Namen "salpetersaures Eisenoxyd" in grossen Massen im Handel vorkommende Beize, welche in einer schlesischen Fabrik dargestellt werden soll und sich durch Güte und Billigkeit (1 Centner kostet 2 Thaler) auszeichnet. Die Eisenbeize ist eine dicke, dunkel braunrothe Flüssigkeit von dem bedeutenden specifischen Gewichte — 1,557 und erstarrt, längere Zeit der Eiskälte ausgesetzt, zu einer gelben Salzmasse, welche an der Luft starr bleibt und nur in der Wärme wieder zerfliesst.

Die chemische Analyse ergab in 100 Gewichtstheilen:

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 255.

<sup>2)</sup> Auch G. Bisch of ist bekanntlich der Ansicht, dass die Borsäure in den Suffioni von der Zersetzung borsaurer Salze herrühre und glaubt, dass die Turmaline die hauptsächlichsten primären borsäurehaltigen Mineralien seien. Derselben Meinung ist auch mein College Prof. Fr. Sandberger.

<sup>3)</sup> Fr. Stolba, Dingl. Journ. CLXIX p. 144; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1298.

Eisenoxyd	20,64
Schwefelsäure	22,13
Salpetersäure	1,30
Chlor	5.24

Diese Bestandtheile, meint der Verfasser, seien in folgender Weise gruppirt:

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 SO <sub>3</sub> )	36,88
Eisenchlorid (Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	7,98
Basisch-salpetersaures Eisenoxyd (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NO <sub>5</sub> )	3,22
Summa	48,08
. Wasser	51,92
	100,00

Um aus dem Eisenvitriol bei Zusatz von Salpetersäure neutrales schwefelsaures Eisenoxyd darzustellen, muss man entweder eine genügende Menge Schwefelsäure zusetzen, oder man muss demselben einen Theil des Eisens entziehen, indem man es an einen anderen Körper bindet. Der Zusatz der Salzsäure hatte offenbar den letzteren Zweck, da sich ohne Hinzugabe der theureren Schwefelsäure das Gewünschte erreichen lässt und ein zweiter Körper, Eisenchlorid, entsteht, welcher als Beize ähnlich wirkt.

(Obige Eisenbeize ist offenbar identisch mit der von Hesse im Jahre 1855 untersuchten). 1)

A. Scheurer-Kestner<sup>2</sup>) fand bei der Analyse einer Eisenbeize, die als eine stark nach Essigsäure riechende rothe Flüssigkeit auftrat:

Eisenoxyd	4,14	ì
Essigsäure	2,08	1,0,11
Salpetersäure	4,14 2,08 0,66	10,11
Chlor	3,23	1
Wasser		89,89
		100,00

Dieses Mordant, das zum Schwarzfärben von Plüsch Anwendung findet, lässt sich darstellen, indem man Eisenchlorür in Essigsäure löst und die Lösung durch Salpetersäure oxydirt.

# Manganpräparate.

R. Böttger<sup>3</sup>) theilt seine Erfahrungen über die Bereitung der mangansauren und übermangansauren Salze mit.

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1855 p. 329.

<sup>2)</sup> A. Scheurer-Kestner, Répert. de chimie appl. 1863 p. 470.

<sup>3)</sup> R. Böttger, Schrift zur Jubelfeier der Senckenherg. Stiftung am 18. Aug. 1863 p. 6; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 156 u. 161; Dingl. Journ. CLXX p. 286; Polyt. Centralbl. 1864 p. 53; Polyt. Notisbl. 1863 p. 321 u. 325.

Was zunächst das mangansaure Kali betrifft, so wendet man im Kleinen als Schmelzgefüss einen dünnwandigen Eisenblechtiegel an und als Wärmequelle ein Leuchtgasgebläse. In den Tiegel bringt man ein Gemenge von 2 Th. Kalihydrat und 1 Th. chlorsaurem Kali in Fluss und rührt in die geschmolzene Salzmasse, unter Mitanwendung eines eisernen Spatels, nach und nach und mit der Vorsicht, dass, da gleichzeitig eine Entwickelung von Sauerstoffgas stattfindet, dadurch nichts von dem Inhalte des Tiegels verloren geht, 2 Theile fein gesiebten Braunstein, mengt das Ganze recht innig (wobei darauf zu sehen ist, dass der Tiegel nur bis etwa zur Hälfte mit genannten Ingredienzen gespeist werde), bringt hierauf den Tiegel von neuem in die Flamme und erhitzt dann, unter stetem Umrühren und Durchkneten, den Inhalt desselben so lange, bis er vollkommen trocken und hart erscheint und die Tiegelwände einige Zeit hindurch in dunkler Rothglut gestanden. Nach beendetem Glühprocess entleert man durch mässiges Klopfen mit einem Hammer an die Aussenwände des Tiegels dessen Inhalt, zerstösst diesen in einem eisernen Mörser gröblich und überschüttet ihn in einer geräumigen Porzellanschale mit einer so grossen Menge destillirten Wassers, dass nach anhaltendem Kochen und Wiedererkalten der Flüssigkeit daraus keine Salzkrystalle sich abscheiden. Hätte man beispielsweise 4 Unzen Kalihydrat, 2 Unzen chlorsaures Kali und 4 Unzen Braunstein in Arbeit genommen, so wäre 5 Pfund Wasser (d. h. auf je 1 Gewichtstheil chlorsauren Kali's 40 Gewichtstheile Wasser) die passendste Menge. Die ganze Masse wird bierauf, unter fortwährendem Umrühren, ins Sieden gebracht und ein kräftiger Strom kohlensauren Gases so lange hindurch geleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weisses Fliesspapier gebracht, auf diesem einen rothen, von keiner grünen Randeinfassung mehr umgebenen, und schnell in eine braungelbe Farbennüance übergehenden Fleck erzeugt. Erscheint der Fleck noch mit einer grünen Randzone umgeben, so hat man mit dem Einleiten von Kohlensäure noch so lange fortzufahren, bis dies nicht mehr stattfindet. Ist letzterer Zeitpunkt eingetreten, d. h. ist alles mangansaure Salz in übermangansaures übergeführt, dann lässt man den prachtvoll roth gefärbten Inhalt der Schale ruhig erkalten, giesst nach einiger Zeit, durch blosses Neigen der Schale, etwa 3/4 der Flüssigkeit in ein anderes reines Porzellangefäss, während man den mit Mangansuperoxydhydrat vermischten Rest auf einen Glastrichter schüttet, dessen Hals locker mit Schiesswolle (durch welche Filtrirsubstanz das sonst so leicht sich zersetzende übermangansaure Salz unverändert bleibt) verstopft ist. Dampft man dann die gesammte Flüssigkeitsmasse so weit ab, dass ein mit einem Rührstabe herausgenommener und auf eine kalte Porzellanplatte fallen gelassener Tropfen schnell eine Krystallausscheidung zu erkennen giebt, dann stellt man die Abdampfschale auf einen schlechten Wärmeleiter (einem Strohkranz), bedeckt sie mit einer Holzplatte, und erhält dann schon innerhalb 12 bis 14 Stunden den grössten Theil des übermangansauren Kali's in reinen, nicht selten liniendicken und oft mehrere Zolle langen Krystallen. Durch ferneres Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch einen kleinen Rest des Salzes in minder grossen Krystallen. Auf diese Weise erzielt man aus 4 Unzen Braunstein im Durchschnitt 1 Unze 2 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Drachmen reines übermangansaures Kali, d. h. reichlich 32 Proc.

Da sich die übermangansauren Salze der Alkalien und Erden bekanntlich nie direkt durch einen einfachen Glühprocess (geschehe dies nun mit salpetersauren oder mit chlorsauren Salzen). sondern stets nur indirekt aus mangansaur en Salzen darstellen lassen, so richtete der Verf. seine Aufmerksamkeit in dieser Beziehung noch auf die Ermittelung einer einfachen Darstellungsweise von übermangansaurem Baryt und übermangansaurem Ammoniak. Auf folgende Weise ist ihm diess gelungen. Eine durch Glühen von salpetersaurem Baryt und Braunstein, oder eine durch Zusammenschmelzen von chlorsaurem Kali, Barythydrat und Braunstein erhaltene Masse lässt sich bekanntlich nur äusserst schwierig durch Kochen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure in übermangansauren Baryt überführen. Löst man dagegen die durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtstheilen Kalihydrat und 1 Gewichtstheil Braunstein resultirende schwärzlich grüne, grösstentheils aus mangansaurem Kali bestehende Masse in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch Schiesswolle und versetzt sie hierauf so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium, bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden. dann sieht man einen schönen violettblauen Niederschlag entstehen, der sich (auf einem Papierfilter mit kaltem destillirten Wasser gehörig. d. h. so lange ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser eben anfangen will sich durch den Zutritt der Kohlensäure der atmosphärischen Luft schwach rosaroth zu färben) als ganz reiner mangansaurer Baryt zu erkennen giebt. Auch durch anhaltendes Kochen einer Auflösung von übermangansaurem Kali mit kohlensäurefreiem Barythydrat gewinnt man auf einem etwas kostspieligeren Wege reinen mangansauren Baryt. Ueberschüttet man nun den so auf die eine oder andere Weise auf nassem Wege erzeugten mangansauren Baryt in einer Porzellanschale mit einer reichlichen Menge destillirten Wassers, bringt dieses ins Sieden und leitet dann, unter fortwährendem Umrühren, so lange einen kräftigen Strom kohlensauren Gases hinein, bis dasselbe eine stark gesättigte intensive Purpurfarbe angenommen, dann hat man eine Lösung von reinem übermangansauren Baryt. Trennt man dieselbeim erkalteten Zustande durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem

vielleicht noch nicht völlig erschöpften Rückstande, behandelt diesen letzteren von neuem und überhaupt so oft auf gleiche Weise mit Wasser und Kohlensäure in der Siedhitze, bis aller mangansaure Baryt in das übermangansaure Salz übergeführt ist, so lässt sich durch längeres Auf bewahren der purpurfarbenen Flüssigkeit über Schwefelsäure in dem Exsiccator, das Salz in grossen derben Krystallen gewinnen.

Da die Gewinnung des übermangansauren Baryts mit so grosser Leichtigkeit auszuführen ist, dasselbe auch lange nicht so theuer zu stehen kommt als das übermangansaure Silberoxyd, so wird man sich in allen den Fällen, wo man übermangansaurer Salze benöthigt ist, stets dieses Barytsalzes statt des so leicht sich zersetzenden Silbersalzes mit Vortheil bedienen können. Selbstverständlich werden dann natürlich bier nur in Wasser lösliche schwefelsaure Salze, statt Chlorverbindungen zur Zerlegung in Anwendung zu bringen sein. man z. B. eine Auflösung von übermangansaurem Baryt durch eine entsprechende Menge schwefelsauren Ammoniaks, so erhält man mit Leichtigkeit beim Abdampfen der durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem gebildeten schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit wohlausgebildete Krystalle von übermangansaurem Ammoniak, und zwar von derselben Gestalt und Grösse wie das entsprechende Kalisalz. Das übermangansaure Ammoniak lässt sich übrigens auch noch durch Zerlegung von übermangansaurem Kali und Chlorammonium darstellen. Versetzt man nämlich eine Auflösung des genannten übermangansauren Salzes mit einem Ueberschuss von Salmiak, dampft das Ganze bis zur gehörigen Krystallisation ab, so erhält man das übermangansaure Ammoniak gleichfalls leicht in schön ausgebildeten Krystallen, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. Um das Salz chemisch rein zu haben, braucht man es nur ein einziges Mal umzukrystallisiren.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten des übermangansauren Kali's zu Schwefelsäure und verschiedenen anderen Körpern. Mengt man in einem Porzellanschälchen, etwa mittelst eines Glasstabes, 2 Gewichtstheile staubtrocknes gepulvertes übermangansaures Kali mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat bei mittlerer Temperatur, so erhält man ein Gemisch, welches in einer mit einem Glasstopfen versehenen weiten Glasslasche aufbewahrt, in steter Zersetzung begriffen, wochenlang, in Folge der Zerlegung entstandener Uebermangansäure, Ozon aushaucht; der Verf. nennt ein solches Gemisch: "eine neue perpetuirliche Ozonquelle", und zeigt, wie dieses Gemisch in einem hohen, und zwar weit höheren Grade als ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, geeignet sei, die allerauffallendsten Oxydationserscheinungen mit anderen Substanzen zu Wege zu bringen. Das Gemisch von Schwefelsäurehydrat und

übermangansaurem Kali (desgleichen eine Auflösung von 1 Gewichtstheil übermangansaurem Kali in 2 Theilen Schwefelsäurehydrat) besitzt in einem so ausserordentlich hohen Grade oxydirende Eigenschaften, dass schon beim blossen Contakt desselben mit einer grossen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, die heftigsten Explosionen, meist unter Entflammung jener Stoffe eintreten, und zwar besonders leicht, wenn man etwa 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Porzellanschälchen bringt und sie dann mit so viel von obigem Gemisch berührt, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten Platinstäbchens hängen bleibt. gende Oele verursachen bei der Berührung mit genanntem Gemenge Explosionen: Thymianol, Muskatblüthenol, rectificirtes Terpentinol, Spiköl, Zimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl. Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Fliesspapier getröpfelt und dann mit dem Gemisch berührt wird, eine Entzundung ohne Explosion (obwohl auch hin und wieder durch zur Zeit noch nicht ermittelte Umstände Explosionen eintreten können, wesshalb diese Versuche stets nur mit der grössten Vorsicht anzustellen sind): Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürznelkenöl unter schwachem Prasseln, Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl. Aether, Holzgeist, Benzol, Elaylchlorür, Schwefelkohlenstoff entzünden sich blitzschnell und ohne Explosion. Trocknes Fliesspapier fängt an zu glimmen unter Ausstossung von rothen Dämpfen; Baumwolle entzündet sich, Schiesswolle dagegen und Schiesspulver entzünden sich nicht. Reibt man staubtrockenes übermangansaures Kali mit trockner Gallussäure in einem Porzellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprüben; mit Tannin zusammengerieben, erfolgt eine Entzündung meist mit Flamme. man das mehrgenannte Gemisch in ein auf einem Teller stehendes Porzellanschälchen, fügt dann mittelst einer Pipette 2 bis 3 Tropfen Wasser dazu und überstülpt dann schnell das Schälchen mit einer hohen Glasglocke, so sieht man prächtig rothgefärbte Dämpfe (fein zertheilte Uebermangansäure mit Ozon untermischt) emporsteigen und theilweise an den Innenwänden der Glasglocke sich zu rothen Tröpfchen verdichten.

Péan de St. Gilles 1) stellte schwarzes Manganoxychlorür durch Erhitzen eines Gemenges von Natronsalpeter und

<sup>1)</sup> Péan de St. Gilles, Compt. rend. LV p. 329; Polyt. Centralbl. 1863 p. 622; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 123; Chem. Centralbl. 1863 p. 208.

Manganchlorur bis auf 2800 dar. Nach dem Auswaschen erschien es als ein dem Braunstein ähnliches schwarzes Pulver.

Wiederhold!) schlägt eine Lösung von übermangansaurem Kali<sup>3</sup>) unter dem Namen Chamaeleonbeize vor, um verschiedenen Holzarten das Ansehen von Palisander- und Nussholz zu geben.

## Zinkpräparate.

G. Darlington 3) stellt das Zinkoxyd 4) direkt aus den Zinkerzen dar 5). Die Darstellung selbst ist höchst einfach. Die hierzu angewendeten Oefen gleichen den Verkokungsöfen. Der Boden -7 Fuss Länge und 4 Fuss 6 Zoll Breite - besteht aus einem eisernen Gitterwerk, den Rost bildend, unter welchem sich ein geschlossener Aschenfall befindet, in welchen ein schwacher Windstrom geführt wird. In der Decke des Ofens ist ein Loch angebracht, durch welches das Zinkoxyd in die Kühl- und Sammelräume entweicht. Die Oefen haben eine Thur von 2 Fuss Länge und 18 Zoll Höhe, durch welche Brennmaterial und Erz eingebracht werden. Das Verfahren der Verarbeitung ist folgendes: Nach dem Anwärmen des Ofens legt man 2-3 Centner Bruchziegel auf den rostförmigen Boden und durchwärmt durch ein darauf gebrachtes Feuer den Steinschutt. Ist dies geschehen, so schüttet man eine Schicht von 1,5 Centner Anthracitklein auf und lässt langsam das Gebläse an. Sobald das Brennmaterial vollständig in Brand gekommen, wird so rasch als möglich die Erzcharge aufgeschüttelt und die Thur des Ofens fest verschlossen. lässt man den vollen Wind zutreten und alsbald beginnen die ersten Verbrennungsprodukte in die freie Lust zu entweichen. Nach etwa 3/4 Stunden fängt Zink in beträchtlicher Quantität an zu verdampfen und ertheilt, indem es sich sogleich oxydirt, der aus dem Ofen entweichenden Flamme eine grüne Färbung. Jetzt muss die ins Freie führende Esse verschlossen und der nach den Sammelkammern abgehende Kanal geöffnet werden. Ehe die Gase aber dahin gelangen,

<sup>1)</sup> Wiederhold, Dingl. Journ. CLXIX p. 316.

Zur Erzeugung von Manganbrann auf Baumwolle wurde das übermangansaure Kali — Jahresbericht 1862 p. 322 — auch vorgeschlagen.
 G. Darlington, Mining and Smelting Magazine III Nr. 18;

<sup>3)</sup> G. Darlington, Mining and Smelting Magazine III Nr. 18; Dingl. Journ. CLXIX p. 445; CLXX p. 485; Chem. Centralbl. 1863 p. 957; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 298; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1436.

<sup>4)</sup> Einige kritische Bemerkungen zu Darlington's Aufsatze finden sich Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 396.

<sup>5)</sup> Vergl. Jahresbericht 1859 p. 247; 1868 p. 323.

müssen sie ein Kanalsystem passiren, wo sie bei starker Erhitzung vollständig oxydirt oder verbrannt werden, so dass aller Kohlenwasserstoff und mechanisch fortgeführte Kohlentheilchen vollständig verzehrt Dies ist nöthig, um eine schöne Farbe des Zinkoxyds her-Das ohne diese Erhitzung dargestellte Produkt ist gelblich grau und desto dunkler gefärbt, je reicher das Erz war; um ihm eine hellere Farbe zu geben, muss es nachher bis zu 600, is 800° C. erhitzt werden, und selbst dann bleibt noch ein dunkler Ton zurück. -Aus den Oxydirungszellen gelangen die Gase in den Kühlapparat, ein in kaltes Wasser tauchendes Röhrensvetem, und von da in die Sam-Dies sind Kammern, in welchen sich ein System von Flanellsäcken befindet. Die Hauptstränge sind 150 Fuss lang und haben 2 Fuss Durchmesser; sie liegen horizontal und schliessen sich durch eine Art Schnauze an die eisernen Kühlröhren an; sie werden durch kleinere vertikale Stränge, welche an der Decke befestigt sind, gehalten, ausserdem sind sie mit einander durch seitliche Stränge verbunden, so dass sich das Produkt möglichst gleichmässig in dem ganzen Systeme absetzt.

Der eben beschriebene Weg des Oxyds aus den Oefen in die Sammelkammern weicht in etwas von der amerikanischen Methode ab, wo das Oxyd und die Gase zuerst in eine Kammer geleitet werden, durch welche Wasser gespritzt wird. Dies veranlasst einen Verlust an Zinkoxyd, wird aber doch auf manchen Werken noch ausgeführt. Darauf gelangten die flüchtigen Produkte in einen Separirthurm, wo alle mechanisch übergerissenen Kohlentheilchen abgeschieden werden. Dieser Thurm war 60-90 Fuss hoch und sein mittlerer Vertikaldurchschnitt hatte etwa 320 Quadratfuss Fläche. In der Mitte befand sich eine vertikale Scheidewand, welche bis auf circa 6 Fuss unter die Spitze reicht. Durch diese 6 Fuss hohe Oeffnung war die eine Hälfte mit der andern verbunden. Der Gasstrom setzt nun, während er langsam an der einen Seite in die Höhe steigt, alle schwereren Bestandtheile ab und gelangt, auf der andern Seite wieder heruntersteigend, in die Sammelräume. Diesen Thurm hat Verf. durch die sehr einfache Vorrichtung der eisernen Kühlröhren ersetzt.

Verfolgt man nun den Verlauf des Processes weiter, so tritt im letzten Stadium leicht ein Verschlacken der Massen und dadurch ein Verstopfen der Rostöffnungen des Bodens ein. Die Oeffnungen müssen deshalb von Zeit zu Zeit aufgebrochen werden, ungefähr drei- oder viermat in den 8 Stunden, welche zum Abrösten einer Charge nöthig sind. Die gebildeten Schlacken halten etwa 3 Proc. Zink; dies zu extrahiren lohnt sich nicht. Der Gehalt der Schlacken an Zink hängt sehr von dem Gehalt des Erzes an Kieselsäure und Eisenoxyd ab. Wenn erstere in Ueberschuss vorhanden ist, so hat man viel Verlust,

während ein grösserer Gehalt an Eisenoxyd das Zink vor Verschlackung schützt. Die Schlacken haben in der Regel ein gut gefrittetes Ansehen; eine vollständige Schmelzung muss unter allen Umständen sorgfältig vermieden werden. Wenn die Charge keine Zinkdämpfe mehr entwickelt, was bei einer Charge von 8 Centnern auf einem, wie erwähnt, 30 Quadratfuss haltenden Roste nach 7-8 Stunden eintritt, so wird sie entfernt, jedoch so, dass genug heisse Schlacken auf dem Roste zurückbleiben, um die Kohlenschicht von 11/2 Centner, welche vorher erwähnt wurde, zu entzünden. Ehe die neue Charge aufgebracht wird, müssen die Oeffnungen des Rostes sorgfältig gereinigt Die Charge besteht aus rohem Galmei, der bis zu Bohnengrösse zerkleint ist, keinenfalls kleiner, gemischt mit 35-40 Proc. Anthracit von etwas geringerer Grösse; sie wiegt etwa 8 Centner. Auf diese Weise verarbeitet ein Ofen circa 71/9 Tons wöchentlich, da die Arbeit ununterbrochen von Montag Morgen bis Sonnabend Abend fortgeht. Es hat keine Schwierigkeit, die Masse in lebhafter Verbrennung zu erhalten und sie durch und durch in Thätigkeit zu Dies wird durch das dazwischen gemengte Brennmaterial erreicht; die untere Kohlenschieht dient nur dazu, um dem Process den Impuls zu geben.

Die ganze Quantität von Brennmaterial, welche angewandt wird, beträgt höchstens 65 Proc. von dem Gewicht des Erzes. Qualität des verwendeten Anthracits kann nicht genug Werth gelegt Wenn er zu viel Schwefel oder sonstige flüchtige Bestandtheile enthält, so erhält das dargestellte Oxyd nie eine schöne weisse Das Brennmaterial, welches Verf. anwendete, kam aus der Gegend von Swanses, allein er kann keineswegs behaupten, dass es zu seinem Zwecke das bestgeeignetste sei. Ein schwer entzündliches hartes, trockenes Brennmaterial ist erforderlich. Verf. hat die beste Kilkennykohle versucht, allein sie ist der Welsh'schen nicht gleich, obgleich sie theurer ist; in der That hat Verf. gefunden, dass die irischen Kohlen sich nach der Analyse besser herausstellen, als sie bei der Arheit wirklich sind. Die Erze, welche sich am besten für den Process eignen, sind arme Zinkoxydate, welche 18-30 Proc. metallisches Zink enthalten. Solche Erze können in England nicht mit Vortheil auf Zink verarbeitet werden. Die Kosten der Darstellung des Oxyds aus den Erzen geben jedenfalls den besten Beweis für die Vortheilhaftigkeit des Processes. Gegenwärtig kann Verf. darüber noch nichts ganz Genaues angeben; das kann er jedoch versichern, dass der Fabrikant ohne Schaden das auf die beschriebene Weise dargestellte Produkt zur Hälfte des jetzt für den Artikel gezahlten Preises verkaufen Sobald ausgedehntere Resultate vorliegen werden, - und dies wird binnen Kurzem der Fall sein - wird Verf. auf diesen

Punkt zurückkommen und darüber weitere Mittheilungen veröffentlichen.

L. Elsner¹) hat über die Herstellung des Zink-oder Ko-baltgrüns (Rinmanns Grün) nach der Methode von Leclair und Barruel²) einige Versuche angestellt. 5 Th. Zinkoxyd und I Th. schwefelsaures Kohaltoxydul gaben ihm einen dunkelgrünen, 10 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Kobaltoxydulsulfat einen grasgrünen, 20 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Kobaltsalz einen hellgrasgrünen Farbenkörper. (Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Zinkgrün, welchem der Vorzug zukommt, dass es eben so unveränderlich gegen äussere Einflüsse ist, wie das Chromgrün, weit mehr Beachtung verdient, als es bis jetzt gefunden hat. Meines Erachtens hat das Zinkgrün, das ich schon im Jahre 1856 in die Farbenfabrikation einzuführen versuchte³), weit mehr Zukunft als das Chromgrün, Titangrün und alle die zum Theil theuren arsenfreien grünen Farben, die seit Jahrzehnden als Surrogate der arsenhaltigen Kupferfarben vorgeschlagen sind. W.)

### Bleipräparate.

M. L. Moissenet 4) beschreibt die Darstellung von Mennige auf der Hütte in Shrewsbury. Seit Einführung des Pattinsonirens bei der Scheidung des Silbers aus dem Blei wird in England nur wenig Glätte producirt. Deshalb stellt man die Mennige aus metallischem Blei dar, welches man erst zu Glätte und dann zu Beide Operationen vollzieht man gewöhnlich in Mennige oxydirt. dem nämlichen Flammofen. Derselbe hat einen kreissectorformigen Herd, zu beiden Seiten ein Schürloch und nur eine Thür unter einem Rauchfang, welche zugleich als Arbeitsöffnung und als Ausgang für die Gase dient. Die durch die erste Feuerung erhaltene Glätte wird mit Wasser zwischen Steinen zerrieben und darauf wieder in dem Flammofen einer langsamen Oxydation unterworfen. Nachdem die gehörige Nüance der Mennige erzielt ist, so wird die Masse mit Wasser gemahlen und ist nun Mennige (red lead), die in Tonnen verpackt in den Handel kommt. Diese Art der Fabrikation wird in Deebank bei Holywell befolgt. In Shrewsbury wird das von Pontesford be-

<sup>1)</sup> L. Elsner, Chem.-Techn. Mittheilungen des Jahres 1862/63 p. 192.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 266.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 158; 1860 p. 284.

<sup>4)</sup> M. L. Moissenet, Annales des mines I. 3 Livraison de 1862; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 301; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1434; Chem. Centralbl. 1863 p. 1069.

zogene Blei in einem besonderen Ofen oxydirt, indem das Metallbad mittelst Danipf kraft umgerührt wird. Der Herd ist elliptisch; die grosse Axe, parallel mit der Arbeitsseite, misst 4,25 Meter, die kleine Axe 8.85 Meter. In der Mitte befindet sich ein Bassin von 0.30 Meter Tiefe und 1,50 Meter Durchmesser. Der Raum um das Bassin beträgt also 1,37 Meter an jedem Ende der grossen Axe und 0,92 Meter an der kleinen Axe. Rechts und links befindet sich ein Schürloch, und die Flammen treten über zwei 1.50 Meter lange Brücken in den Ofen und sind gegen das Bassin der Mitte gerichtet. Unter jedem Schürloch zieht sich ein offener Feuerkanal hin, wodurch ein schwacher Zug bewirkt wird, der die Gase entführt. Die Breite der Schürlöcher beträgt 0,60 Meter, ihre Länge reicht bis dahin, wo die Brücken anheben. Das Gewölbe über dem Bassin in der Mitte ist 2.45 Meter hoch. Letzteres hat eine Tiefe von 0.30 Meter. Herd ist rings gegen das Bassin geneigt. Das Gewölbe ist eine elliptische Haube, die der Herd überdeckt. Ausser den Schürlochthüren befindet sich nur auf der Vorderseite noch die Arbeitsthür, durch welche der Ofen auch beschickt wird. Sie hat 0,60 Meter Weite und schlieset nicht vollständig. Unten bleibt 0,076 Meter und oben 0,178 Meter Zwischenraum, damit die Lust Zutritt hat. Das Rühren geschieht vermittelst zwei eiserner, circa 0,10 Meter hoher Krücken (palettes), die kreuzweise auf einer vertikalen Axe befestigt sind, welche durch die Haube des Ofens geht und ausserhalb durch ein Vorgelege mit der Dampfmaschine verbunden ist. Von diesen Oxydationsöfen stehen drei nebeneinander und bilden ein 15,25 Meter langes Gemäuer. Die Arbeit beginnt 6 Uhr Morgens und dauert 24 Stunden. Ist der Ofen erhitzt, so werden einige Zaine aufgegeben, und das Blei fliesst in kurzer Zeit in das Bassin, worauf gerührt wird (40 bis 50 Umgänge pro Minute) und das Blei sich in Tröpfchen über den Herd ausbreitet. Unter dem Einflusse der Luft, welche durch die Arbeitsthür eindringt, oxydirt sich das so vertheilte Metall rasch. Sobald eine gewisse Quantität Glätte erzeugt ist, macht der Arbeiter mit seiner Krücke einen Wulst (bourrelet) um das Bassin. Zwölf Stunden lang wird das Rühren bei andauernder Rothglut fortgesetzt, und es werden nach und nach ungefähr 2000 Kilogr. Blei eingesetzt. Um 6 Uhr Abends ist nur noch sehr wenig Metall im Bassin. Auf dem Herd hat sich der grösste Theil schon oxydirt, und der Rest von Metall hat sich mit der Glätte vermengt. Das Rühren hört nun auf, und die ganze Nacht hindurch wird das Feuer unterhalten. Von dem Blei, das auf dem Herd zurückblieb, oxydirt sich noch ein Theil, ein anderer fliesst wieder in das Bassin, so dass die resultirte Glätte nur Sie wird noch heiss mit der Ofenwenig Metallkörnchen enthält. krücke herausgezogen auf einen grossen blechernen zweiräderigen Wagen, der 750 Kilogr. fasst, und sogleich angefeuchtet, damit sie nicht stäuben kann. Diese Glätte ist blassgelb mit einigen hellrothen Streisen und sehr wenig compakt. Die Arbeit ist mit der 6. Morgenstunde beendigt. Im Bassin sind ungefahr 250 Kilogr. Blei zurückgeblieben, die in der nächsten Schicht mit verarbeitet werden. Demnach sind in einem Ofen binnen 24 Stunden ungefähr 1750 Kilogr. Metall oxydirt. Zwei Osen waren im Betriebe.

Der Mahl- und Setzapparat hat folgende Einrichtung. Er begreift zwei Gruppen mit je zwei Paar Gängen, die einzeln und zusammen arbeiten können. Vor den Mühlen befindet sich ein Bassin, welches 6 Meter lang und 3 Meter breit ist. Die angeseuchtete Glätte wird nach und nach in einen Mühltrichter geschüttet, der unten mit einer Theilschraube versehen ist. Das erste Paar Günge empfängt die Glätte mit einem dünnen Wasserstrahl; darauf passirt der Schlamm das zweite Paar und gelangt von da in einen 1,20 Meter tiefen Bottich. Hier wird er mit fliessendem Wasser durch einen eisernen Rührer eingerührt, und das Glättewasser läuft aus dem Bottich in einen Bretterkanal von 0.45 Meter Breite und 4.85 Meter Länge. Das metallische Blei setzt sich, wenn es nicht schon in dem Bottich zurückblieb, in diesem Kanal ab, desgleichen die unvollkommen zerriebene Glätte. Am Ende des Kanals sind Leisten angebracht, über die das Glättewasser in das eigentliche Sammelbassin absliesst. In 61/2 Stunden werden 5 Wagenladungen à 750 Kilogr. = 3750 Kilogr. zerrieben. Mittelst eines Saughebers wird das Wasser aus Bottich und Bassin ab-3/4 der gemahlenen Glätte befindet sich im Bassin und werden nun zu Mennige erhitzt, das übrige 1/4, welches in dem Bottich und in dem Kanal zurückblieb, wird zunächst einem fünfzehnstundigen Oxydationsfeuer in der vorhin beschriebenen Weise ausgesetzt und sodann wieder gemahlen.

Der Mennigofen, wie er gewöhnlich angewendet wird, hat einen Herd in Sectorform, dessen Sehne 3 Meter und dessen Tiefe 3 Meter an der Arbeitsthür beträgt. Letztere ist 0,76 Meter breit. Zu beiden Seiten befindet sich ein Schürloch. Die Flammen stechen gegen den Boden, und die Gase entweichen durch die einzige Thür in einen hohen Schlott. Die Höhe des Gewölbes beträgt ungefähr 0,90 Meter. Es werden 1500 Kilogr. angefeuchtete Glätte eingesetst. 48 Stunden lang wird Rothglut unterhalten und fast ununterbrochen gekrückt.

C. L. Burton 1) liess sich (für England auf den Namen J. H. Johnson) ein Verfahren der Fabrikation von Mennige

C. L. Burton, Répert. de chimie appl 1862 p. 292; Dingl. Journ. CLXVII p. 70; Polyt. Centralbl. 1863 p. 766; Chem. Centralbl. 1863 p. 639.

patentiren, welches die Umwandlung des Bleioxydes und der anorganischen Bleioxydsalze in Mennige zum Gegenstande hat, indem man dieselben mit Kali- oder Natronsalpeter und (um das neutrale Bleisalz in basisches zu verwandeln) mit kohlensaurem Kali oder Natron vermengt und dieses Gemenge der Einwirkung einer hohen Temperatur Wenn man nämlich Bleioxyd oder basische Salze desselben mit Mineralsäuren, gemengt mit Kali- oder Natronsalpeter, auf der dunkeln Rothglühhitze erhält, so findet folgende Zersetzung statt: 1 Aeq. des salpetersauren Alkalis wird in salpetrigsaures Salz verwandelt und die freigewordenen 2 Aeq. Sauerstoff werden verwendet, um 6 Aeq. Bleioxyd höher zu oxydiren, so dass 2 Aeq. Mennige 2(Pb,OA) gebildet werden. Es ist einleuchtend, dass sich zu diesem Verfahren diejenigen Bleisalze nicht eignen, deren Säure zerstört würde, bevor sich das Bleioxvd höher oxydirt, dass man also auf die Beisalze mit beständigen Säuren beschränkt ist, z. B. kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures, arsensaures, borsaures, salpetersaures Bleioxyd und Chlorblei. Während man das kohlensaure Bleioxyd (und das Bleioxydhydrat) direkt mittelst Salpeter in Mennige verwandeln kann, muss man den übrigen erwähnten Bleisalzen zu diesem Zwecke auf jedes Aeq. noch 1 Aeq. kohlensaures Kali oder Natron zusetzen, um sie basisch zu machen. -- Soll z. B. schwefelsaures Bleioxyd in Mennige verwandelt werden, so müsste man folgendes Gemenge verwenden:

1 Aeq. gereinigtes und getrocknetes schwefels. Bleioxyd, oder 1,894 Gew.-Th. 1 Aeq. kohlensaures Natron, oder 0,665 "

1/6 Aeq. Natronsalpeter, oder

Wenn man dieses Gemenge in Gegenwart eines Ueberschusses von Salpeter auf die dunkle Rothglühhitze bringt, so érhält man in der That eine Masse von schöner zinnoberrother Farbe, welche das rothe Bleisuperoxyd enthält. Da letzteres unauflöslich ist, so braucht man diese Masse nur mit Wasser auszulaugen, welches die löslichen (schwefelsauren, salpetersauren und salpetrigsauren) Salze auflöst, dann den Rückstand abtropfen zu lassen und zu trocknen. Wenn man die Produkte dieses Processes mit Sorgfalt sammelt, wird man nahezu die nach der Theorie aus obiger Gleichung sich ergebenden Quantitäten von Mennige, so wie von schwefelsaurem und salpetrigsaurem Natron erhalten, nämlich:

Mennige 1,427 Gew.-Th.
Schwefelsaures Natron 0,800 "
Salpetrigsaures Natron 0,143 "

Zum Schmelzen derartiger Gemenge muss man Gefässe anwenden, welche sowol der Einwirkung der Hitze als derjenigen des schmel-

0,143

zenden Salpeters und des angewandten Bleisalzes zu widerstehen vermögen. Nach diesem Verfahren erhält man, im Gegensatze zu dem alten Verfahren, ein Produkt von constanter Zusammensetzung, welches der Formel Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entspricht.

G. F. Rowdell<sup>1</sup>) bestimmte die Löslichkeit des Bleivitriols in Salzsäure und fand, dass 1 Th. PbO, SO<sub>3</sub> sich löse in

Salzsäure von	spec. Gew.	entsprechend Proc. ClH
681,89	1,05	10,60
281,73	1,08	16,31
105,65	1,10	22,01
47,30	1,28	27,52
35,02	1,15	31,60

Vermischt man die Lösungen des Bleisulfates in Salzsäure mit Wasser, so scheidet die der verdünntesten Säure nichts, die der concentrirteren mit zunehmender Concentration Krystalle von Chlorblei aus. Eine concentrirte Lösung von Bleisulfat in Salzsäure giebt, langsam verdampft, zuerst Krystalle von Chlorblei, welche späterhin in Krystalle von Bleisulfat verwandelt werden. — (Auf die Zersetzbarkeit des Bleivitriols durch Salzsäure nach der Formel

PbO, SO<sub>3</sub> + ClH = PbCl + SO<sub>3</sub>, HO gründet sich bekanntlich das von J. Shanks und v. Seckendorff<sup>2</sup>) vorgeschlagene Verfahren der Durstellung von Schwefelsäure aus Gyps.)

# Kupferpräparate.

R. Wagner<sup>3</sup>) macht auf das Kupferoxydul-Ammoniak als Reduktionsmittel aufmerksam. Eine Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak, die im Grossen am vortheilhaftesten durch Mischen von gleichen Aequivalenten Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron (oder nahezu gleichen Gewichtstheilen), Fällen mit Aetznatronlösung, Auswaschen des gelben Niederschlags und Lösen desselben in Ammoniak dargestellt wird, verdient als Reduktionsmittel weit mehr Beachtung, als sie bis jetzt gefunden. Sie kann unter Andern Verwendung finden: 1) zur Herstellung von Silberspiegeln; 2) zur Fällung des Silbers aus Lösungen zu technischen oder analytischen Zwecken; 3) zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin.

<sup>1)</sup> G. F. Rowdell, Journ. Chemic. Society XV p. 59; Journ. für prakt. Chemie LXXXIX p. 191.

<sup>2)</sup> Vergl. Jahresbericht 1855 p. 54 u. 55.

R. Wagner, Chem. Centralbl. 1863 p. 239; Dingl. Journ.
 CLXVIII p. 158; Polyt. Centralbl. 1862 p. 830; Polyt. Notizbl. 1862
 p. 144.

Cl. Winckler 1) stellt Versuche an über die Löslich keit des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron. die bis jetzt bekannten Lösungsmittel für Kupferchlorür - Salzsäure und Kochsalzlösung - reiht sich noch ein drittes an, welches in seiner Wirkung die Lösungsfähigkeit der vorgenannten Flüssigkeiten be-Es ist dies das unterschwefligsaure deutend übertrifft. Natron. Uebergiesst man Kupferchlorur mit einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt sofort Gelbfärbung ein und das Kupfersalz löst sich zu einer klaren gelben Flüssigkeit auf, welche, vorausgesetzt, dass dem Kupferchlorür keine freie Säure anhing, auch in der Kochhitze unverändert bleibt. Bei langsamem Verdampfen scheiden sich daraus Krystallrinden ab, deren grünlichgelbe Farbe auf Oxydation schliessen lässt: diese scheint jedoch nur in unbedeutendem Maasse einzutreten, wie denn auch die Lösung selbst die vollste Beständigkeit besitzt. In der Kälte mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsaure versetzt, wird die Lösung des Kupferchlorurs in unterschweftigsaurem Natron nicht im geringsten verändert, vorausgesetzt, dass letzteres Salz nicht vorwalte und sich gewissermaassen in freiem Zustande Es scheidet sich dabei weder Schwefel ab, noch entwickelt sich schweflige Säure, ein Verhalten, welches bei der leichten Zersetzbarkeit der unterschwefligen Säure auffallend erseheinen muss. wärmt man jedoch die angesäuerte Flüssigkeit, so tritt bald Fällung von dichtem, schwarzem Kupfersulfür ein. Hierbei entwickelt sich keine schweflige Säure, und dies schien zu beweisen, dass Kupferchlorür und unterschwefligszures Natron sich zu äquivalenten Mengen in der Lösung vorfinden müssten. Die Richtigkeit dieser Vermuthung fand sich durch die Analyse bestätigt, es löst nämlich ein Atom wasserfreies unterschwestigsaures Natron genau 1 Atom Kupferchlorür auf. Diese Lösung eignet sich, da sie völlig neutral und der Oxydation nicht unterworfen ist, ganz vorzüglich dazu, bei Kollegienversuchen die Reaktionen des Kupferoxyduls vor Augen zu führen 2). Mit Ammoniak giebt sie eine völlig farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bläut; mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali erzeugt sie einen gelben Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, mit Schwefelcvankalium und Ferrocyankalium weisse Niederschläge, mit Ferridcyankalium braunrothes Ferrocyankupfer, mit Jodkalium krystallinisches weisses Kupferjodür, mit zweifach chromsaurem Kali gelbgrünes chromsaures

<sup>1)</sup> Cl. Winckler, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 428; Polyt. Notizbl. 1863 p. 206; Chem. Centralbl. 1863 p. 752.

Otto (Anorgan, Chemie; 3. Aufl. Abtheil. 3; Braunschweig 1860
 212) empfiehlt eine farblose Mischung von Lösungen von Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron, um das Verhalten der Kupferoxydulsalze gegen Reagentien zu zeigen.

Kupferoxyd. Galläpfelaufguss giebt damit eine ungefärbte Mischung. schreibt man mit derselben auf Papier, so werden die Schriftzüge beim Eintrocknen rothbraun. Die Salze der edlen Metalle werden durch diese Lösung sofort reducirt, Platinchlorid wird damit zu Platinchlorür; aus Goldchlorid scheidet sich augenblicklich schwarzbraunes Schwefelgold ab. Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt die Lösung erst Chlorsilber, dann schwarzes Schwefelmetall; Quecksilberchlorid färbt sich mit derselben lebhaft roth, im nächsten Augenblicke fällt rothes Schwefelquecksilber nieder, welches nach einiger Zeit schwarz wird. Die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron lässt sich mit Wasser unbegrenzt verdünnen; Alkohol scheidet beide Salze daraus ab.

R. Böttger 1) giebt für die Darstellung von schönem wasserfreien Kupferoxydul auf nassem Wege folgende Vorschrift: 1 Unze Kupfervitriol, 11/2 Unze sogenanntes Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron), 2 Unzen weissen Rohrzucker überschütte man in einer Porcellanschale mit 12 Unzen destillirten Wassers, erhitze das Ganze unter Umrühren, und füge dann, sobald der Zucker sich gelöst und das weinsaure Kupferoxyd sich gebildet hat, 11/9 Unzen Aetznatron hinzu, koche unter jeweiligem Umrühren und Ersetzen des dabei verdampfenden Wassers das Ganze circa 1 Stunde lang, d. h. so lange, bis die dunkelblaue klare Flüssigkeit gänzlich farblos geworden und alles Kupferoxydul sich abgeschieden. Durch blosses Dekantiren entferne man dann die über dem am Boden der Porcellanschale sich abgelagerten Kupferoxydul stehende Flüssigkeit, süsse das Präparat noch ein paar Mal auf einem Filter mit Wasser und schliesslich mit Alkohol aus und trockne es. Die Ausbeute an Kupseroxydul aus obiger Quantität Kupfervitriol beträgt durchschnittlich 21/4 Drachmen.

## Wolframpräparate.

A. W. Hofmann<sup>2</sup>) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der technischen Anwendung der Wolframverbindungen und erwähnt den Wolframstahl<sup>3</sup>), die wolframsauren Salze als Schutz gegen die Leichtentzündlichkeit von Zeugen<sup>4</sup>) und die Wolframfarben,

<sup>1)</sup> R. Büttger, Schrift zur Jubelfeier der Senckenberg. Stiftung am 18. Aug. 1863 p. 9; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 163; Dingl. Journ. CLXXI p. 78; Polyt. Centralbl. 1864 p. 135.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p 80-83.

Jahresbericht 1860 p. 84.
 Jahresbericht 1860 p. 545.

welche in London von Versmann ausgestellt waren, nämlich Mineralgelb (Wolframsäure; 6 Pence das Pfund), Mineralblau (wolframsaures Wolframoxyd, erhalten durch Leiten von Wasserstoffgas über Wolframsäure; 6 Pence das Pfund), Safran-Bronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron¹); 1 Shilling das Pfund); Magenta-Bronze (wolframsaures Wolframoxyd-Kali; 1 Shilling das Pfund); Wolfram violet (durch Mischen der Magenta-Bronze mit Wolframblau erhalten; 10 Pence das Pfund) —. (Neue Anwendungen der Wolframpräparate, die in Obigem nicht erwähnt sind: Wolframsaures Natron statt des zinnsauren Natrons in der Färberei und Druckerei, namentlich auf Wolle und Seide²); Wolfram-Pinksalz; blaues Beinglas; rothes Ueberfangglas, rothe und blaue Porcellan- und Glasfarben).

### Uranprăparate 3).

Vogelsang beschreibt die Urangelbgewinnung zu Joachimsthal. Zum Zwecke der Fabrikation von Urangelb wird Uranpecherz unter Verflüchtigung von Schwefel und Arsen mürbe geröstet, mit 15 Proc. entwässerter Soda und 2 Proc. Natronsalz unter häufigem Wenden 2 Stunden geglüht und die gebildeten löslichen schwefelsauren Salze mit heissem Wasser extrahirt. Der Rückstand wird in Quantitaten von 1/2 Centner in einem Bottich mit 2 - 3 Kannen Wasser zu einem Brei angerührt und unter stetem Umrühren mit einem hölzernen Spatel 26 Pfund concentrirte Schwefelsäure und höchstens 2 Pfund Salpetersäure hinzugethan. Die von dem zur Schmelzhütte gehenden Rückstand getrennte, saure Lösung wird zur Abscheidung aller Metalloxyde und Erden mit Sodalösung gefällt, das Uranoxyd aber im Ueberschuss derselben wieder gelöst, wobei der anfangs gelbe Niederschlag schmutzig graubraun oder grünlich wird. goldgelbe Uranlösung wird zur Abscheidung etwa vorhandener doppelt kohlensaurer Salze von Eisenoxydul, Kalk etc. in einem kupfernen Kessel gekocht, filtrirt, das Filtrat im Fällkessel zum Sieden erhitzt. und mittelst 3-4fach verdünnter Schwefelsäure Urangelb (NaO, 2 Ur.O. + 6 HO mit schön hochgelber Farbe niedergeschlagen. Die Orangenüance erfolgt, wenn man die vorgekochte und filtrirte Lösung mit Aetznatron fällt. Die abfiltrirte Farbe wird getrocknet, das gebildete Glaubersalz ausgewaschen, nochmals getrocknet und in Porcellanschalen feingerieben.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p. 71.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1858 p. 242.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1858 p. 238; 1859 p. 257; 1860 p. 259.

#### Chrompraparate.

A. W. Hofmann 1) giebt in seinem Ausstellungsberichte eine Darlegung des heutigen Standpunktes der Fabrikation der Chrompräparate. Vor dem Jahre 1820 fand chromsaures Kali nur zur Darstellung von chromseurem Bleioxyd Anwendung. Ersteres wurde damals auf kostspielige Weise aus dem Chromeisenstein durch Calciniren desselben mit Salpeter dargestellt. Im genannten Jahre ermittelte Köchlin die Anwendbarkeit des Bichromates als Aetzbeize auf Türkischroth, wodurch der Impuls zu einer ausgedehnten Anwendung Hierauf folgten andere technische dieses Salzes gegeben wurde. Anwendungen, namentlich in der Färberei, von welchen speciell erwähnt sei die Erzeugung von Chromgelb und Chromorange im Zeugdruck, das Chromschwarz mit Blauholz, die Oxydation von Katechu und von Berlinerblau, der Enlevagendruck, um Weiss auf indigoblauem Grunde zu erzeugen, das Bleichen von Palmöl und ähnlichen Fetten, die Reinigung der Essigsäure aus Holzessig, die Darstellung von chromsaurem Quecksilberoxydul und Chromoxyd für die Porcellanmalerei und Decoration der Thonwaaren und in jüngster Zeit die Fabrikation von Smaragdgrün oder Vert Guignet, das als Körperfarbe im Zeugdruck häufige Anwendung findet. Grosse Mengen von chromsaurem Kali finden auch in der Theerfarbenindustrie Anwendung. Der Verbrauch von Bichromat für die genannten Zwecke ist ein so bedeutender, dass die Darstellung dieses Salzes einen nicht unwichtigen Gewerbszweig ausmacht.

Die wichtigste Verbesserung in der Darstellung des Bichromstes besteht in der Ersetzung des Salpeters durch Potasche und der Anwendung eines Ofens, welcher der atmosphärischen Lust zu dem Gemisch zu treten erlaubt, so dass die Oxydation des Chromeisens auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes vor sich geht; endlich auch in dem Zusatz von Kalk (zuerst von Stromeyer in Norwegen ausgeführt), wodurch nicht allein an Alkali gespart, sondern auch die Oxydation wesentlich erleichtert wird, indem die Masse eine teigige Consistenz annimmt, welche mit Leichtigkeit umgerührt werden kann. Letzterer Umstand ist nicht unwichtig, denn, wendet man Alkali allein an, so schmilzt das Gemisch zu einer dünnen Flüssigkeit, in welcher der Chromeisenstein zu Boden sinkt und die Lust mithin auf ihn nicht einwirken hann.

Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Kalibichromat ist im Laufe der Zeit hier und da modificirt worden, so wird nach

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 73-75.

J. Booth's Patent 1) in Philadelphia der fein zertheilte Chromeisenstein mit 1/8 seines Gewichts Kohlenpulver vermischt, und das Gemisch in einem Flammofen, dessen Feuerluft möglichst wenig freien Sauerstoff enthält, geglüht, so dass das im Chromeisenstein enthaltene Eisenoxydul grösstentheils zu metallischem Eisen reducirt wird. genügendem Glühen wird die Masse aus dem Ofen herausgezogen und mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, welche das Eisen zu schweselsaurem Eisenoxydul auflöst. Das dabei ungelöst bleibende, das Chromoxyd enthaltende Pulver wird von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet, und dann durch Schmelzen mit Potasche oder mit Potasche und Salpeter in gewöhnlicher Weise zur Gewinnung von chromsaurem Kali benutzt. Die das schweselsaure Eisenoxydul enthaltende Lösung wird, nachdem die Säure darin möglichst gesättigt ist, abgedampft, und durch darauf folgendes Krystallisiren Eisenvitriol gewonnen. Als Vortheil dieses Verfahrens wird angegeben, dass das in der mit Säure ausgezogenen Masse vorhandene Chromoxyd schon bei einmaligem Glühen mit Potasche vollständig oder fast vollständig in chromsaures Kali übergehe, während bei dem unveränderten Chromeisensteine dazu immer mehrmaliges Glühen mit Potasche erforderlich sei, wobei viel Alkali durch Verdampfung verloren geht.

Tilghmann<sup>3</sup>) mengt den Chromeisenstein mit der doppelten Gewichtsmenge Kreide und bildet aus dem Gemisch mit Wasser einen steifen Brei, aus welchem Kugeln geformt werden, die man nach dem Trocknen in einer vertikal stehenden Retorte mit Kochsalz oder Chlorkalium erhitzt, während man zu gleicher Zeit durch ein Robr überhitzten Wasserdampf, durch ein zweites Rohr atmosphärische Luft ein-deitet. Es bildet sich chromsaures Alkali, während mit den Dämpfen Salzsäure entweicht:

 $Cr_2 O_3 + 2 K Cl + 2 HO + 3 O = 2 KO, Cr O_3 + 2 HCl.$ 

Nach beendigtem Process wird der Inhalt der Retorte in kaltes Wasser gebracht und dadurch das chromsaure Kali ausgezogen. Tilghmann empfiehlt auch chromsaures Kali durch Glühen von Chromeisenstein mit Feldspath und Kalk in einem Flammofen darzustellen.

Jacquelain<sup>3</sup>) stellt aus dem Chromeisenstein zunächst zweifach chromsauren Kalk dar, welchen er dann durch doppelte Zersetzung

2) Tilghmann, Repert. of patent-invent. 1847 p. 155, 160; Dingl. Journ. CVI p. 195 u. 201.

<sup>1)</sup> J. Booth, London Journ. of arts 1853 p. 432; Dingl. Journ. CXXXI p. 137; Polyt. Centralbl. 1854 p. 187.

<sup>3)</sup> Jacquelain, Moniteur industriel 1847 Nr. 1182; Cosmos 1853 p. 716; Dingl. Journ. CVI p. 405; CXXXI p. 136; Journ. f. prakt. Chemie XLIII p. 202; Bullet. de la société d'encouragement 1853 p. 701.

in chromsaures Kali überführt. Der gemahlene Chromeisenstein wird in Drehfässern mit Kreide gemischt und das Gemenge dann 9 bis 10 Stunden lang in der Rothglühhitze auf der Sohle eines Flammofens geglüht, wobei man das Gemenge in einer Schicht von 5 bis 6 Centimeter Dicke ausbreitet und die Oberfläche von Zeit zu Zeit mit einer Krücke erneuert. Nach dem Aufschliessen des Chromeisensteins wird die leicht zerreibliche und poröse Masse gemahlen. mit heissem Wasser angerührt und mit Schwefelsäure behandelt, um das neutrale chromsaure Kali in Bichromat überzoführen. erhaltene Lösung enthält schwefelsaures Eisenoxyd, welches durch Zusatz von Kreide unlöslich ausgeschieden wird. Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit enthält Kalkbichromat und kann ohne weiteres zur Darstellung von chromsaurem Kali, Chromgelb. Zinkgelb und Barytgelb verwendet werden. Nach einem zweiten Vorschlag Jacquelain's soll man den gepulverten Chromeisenstein mit 44 Proc. Potasche und 90 Proc. Kreide gemengt, auf 5000 erhitzen, die gefrittete Masse in retortenähnlichen Apparaten rösten, durch welche von unten erhitzte Luft strömt, nach dem Rösten die Masse mahlen und das entstandene chromsaure Kali durch siedendes Wasser ausziehen, die concentrirte, von etwa vorhandenem chromsaurem Kalk durch Zusatz von Potasche befreite Flüssigkeit behufs der Bildung von Bichromat mit Schwefelsäure versetzen, von dem herauskrystallisirten schwefelsaurem Kali abziehen und krystallisiren laseen.

Das grüne Chromoxyd, welches aus dem Kalibichromat auf bekannte Weise dargestellt wird, dient bekanntlich in der Glas- und Porcellanmalerei. Im wasserfreien Zustande wendet man es als Schleifmaterial<sup>1</sup>) zum Ueberziehen der Streichriemen für Rasirmesser an. Zu diesem speciellen Zweck zieht man die krystallinische Modification vor, die man durch Erhitzen von Kalibiehromat bis zum starken Weissglühen erhält, wobei die Hälfte der Chromsäure in Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt wird und neutrales chromsaures Kali sich bildet. Der Berichterstatter führt ferner die neuen grünen Chromfarben an, so a) das Guignet's Grün 3), welches er für identisch hält mit dem in Augsburg dargestellten Mittlers Grün. Von Kestner in Thann dargestelltes Guignet's Grün bestand im getrockneten Zustande in 100 Theilen (nach einer Untersuchung von Shipton) aus:

	I.	II.	Im Mittel
Chromoxyd	76,39	76,56	76,47
Borsaure	11,89	12,30	12,10
Wasser	11,72	11,14	11,43
	100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1861 p. 279.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859 p. 266.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $BO_3$ , 3  $Cr_2 O_8 + 4 HO$ , welche erfordert:

Chromoxyd	76,25
Borsäure	11,71
Wasser	12,04
	100,00

In deutschen Mustern von Chromgrün fand Shipton chromsauren Baryt und in einer Probe allein gegen 24 Proc. Barium.

- b) Arnaudons Grün<sup>1</sup>) besteht aus pyrophosphorsaurem oder metaphosphorsaurem Chromoxyd; c) Matthieu-Plessy's Grün<sup>2</sup>) enthält ebenfalls Phosphorsäure und Chromoxyd. (Der Berichterstatter lässt einige Chrompräparate, die technische Anwendung gefunden haben, unerwähnt, so das Chromchlorid<sup>3</sup>), welches als Farbe beachtenswerth ist und den Chromalaun<sup>4</sup>), welcher als Mordant in der Färberei, mit Kochsalz gemischt zur Erzeugung von chromgarem Leder<sup>5</sup>), durch essigsaures Bleioxyd zersetzt als essigsaures Chromoxyd zum Wasserdichtmachen von Wollzeugen benutzt worden ist.)
- G. Schnitzer<sup>6</sup>) stellt das Chromgrün aus 15 Th. Kalibichromat, 36 Th. krystallisirtem phosphorsaurem Natron und 6 Th. Weinsäure (oder statt deren 14 Th. Seignettesalz) dar.
- J. Fanzoy?) giebt nachstehende Vorschrift zur Bereitung von Chromgelb und Chromroth. Man nehme 100 Pfund Bleiglätte, gebe diese in einen hinreichend grossen Trog, mische dann 10 Pfund Kochsalz dazu, darauf bringe man so viel warmes Wasser hinzu, dass Alles ein Brei wird. In beiläufig 24 Stunden bläht sich das Gemisch auf; man rührt es gut um. Ist es dicker geworden, so giebt man Wasser dazu, bis es die frühere Consistenz erreicht. Dieses wiederholt man so oft, bis der Brei ganz zersetzt ist, was man an seiner Weisse, die er bekommt, erkennt. Dieser Process ist bei einer Temperatur von 20 bis 240 C. in 4 bis 5 Tagen vollendet und das Gemenge ist in Chlorblei umgewandelt. Darauf giebt man 12 Pfund Salpetersäure hinzu, rührt es gut um und lässt es einige Stunden in Ruhe. Dann bringt man eine gesättigte Alaunlösung in Wasser, welche

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 268.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 336 u. 337.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 282; 1861 p. 278.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1859 p. 535.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1858 p. 528 u. 536.

<sup>6)</sup> G. Schnitzer, Deutsche Industriezeitung 1862 Nr. 28; Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 43; Dingl. Journ. CLXX p. 235; Polyt. Notizbl. 1862 p. 316.

<sup>7)</sup> J. Fanzoy, Stamm's illustr. Wochenschrift 1863 p. 156; Dingl. Journ. CLXIX p. 156; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1449; Chem. Centralbl. 1868 p. 687; Polyt. Notizbl. 1863 p. 197.

15 Pfund Alaun enthält, dazu, und rührt nochmals gut um. Chlorblei hat sich jetzt in schwefelsaures Bleioxyd 1) umgewandelt. Nach einigen Stunden bringt man dieses schwefelsaure Bleioxyd, ohne die Mutterlauge abzugiessen, unter beständigem Umrühren, in eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali. Diese letztere soll nicht ganz concentrirt sein, sondern man nimmt auf 1 Pfund doppelt chromsaures Kali 15 Pfund Wasser. Will man das Chromgelb von einer helleren Nüance haben, so giesst man die chromsaure Kalilösung kalt und in einem dünnen Strahle, unter stetem Umrühren, zum schwefelsauren Bleioxyd, welches sich sogleich in schönes lichtes Chromgelb verwandelt. Bei den übrigen Nüancen wird die Chromsalzlösung mehr oder weniger warm verwendet. Bei Orange nimmt man statt des Alaun kohlen-Bei Chromroth giebt man unmittelbar in das Chlorblei ohne weitere Umstände eine concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali und rührt es gut um; in 24 Stunden hat man das Zuletzt werden die Chromfarben entlaugt, ausschönste Chromroth. gewaschen, das übrige Wasser durch Pressen entfernt, dann geformt und getrocknet.

#### Vanadinpräparate.

T. L. Phipson 2) berichtet über den Vanadinocker und andere Quellen der Vanadinsäure3). Beauvallet fund 1859 eine kleine Menge Vanadinsäure im Thon von Gentilly bei Paris, der Verf. selbst wies in fast allen von ihm untersuchten belgischen Thonerden kleine Mengen derselben nach, aber nur Spuren in Blumentöpfen. die aus Thon von Gentilly gefertigt waren, selbst wenn, nach Beauvallet, viele Stunden mit kohlensaurem Natron gekocht wurde. der Sefatröm'schen ähnliche Methode des Verf. ist viel kürzer und genauer als die von Beauvallet; er glüht die Substanz mit ihrem halben Gewichte Salpeter und behandelt sie 1/4 Stunde mit siedendem Wasser; die Vanadinsäure wird erst in das Barytsalz übergeführt und als Ammoniaksalz isolirt. In Thonen fand sie der Verf. in der Regel neben Titansäure (Riley) und Tantalsäure (Terreil); auch fand er beide Substanzen im Rückstande, den thoniges Eisencarbonat beim Auflösen in Salzsäure binterliess. Der Eisenocker, den der Verf. untersuchte, stammte aus Sachsen. Er bestand aus runden Körnchen Eisenoxydhydrat von der Grösse von Hirsekörnern, die durch eine

<sup>1)</sup> Vergl. die Arbeit von Habich, Jahresbericht 1856 p. 150.

<sup>2)</sup> T. L. Phipson, Journal of the chemic. soc. (2) 1 p. 244; Chem. Centralbl. 1863 p. 987.

<sup>3)</sup> Vergl. Jahresbericht 1859 p. 134; 1862 p. 334.

eisenhaltige, thonige Substanz zusammengehalten wurden. ist röthlichbraun, fast purpurn und giebt ein hell gelblichbraunes Pulver. wie gewisse Varietäten vom Limonit: in der That besteht es auch hauptsächlich aus solchem, enthält aber 2 Proc. Vanadinsäure. Löthrohre giebt es die Vanadinreaktion nicht, aber die auf Titansäure. Der Vanadinocker bestand aus 12,60 Proc. Wasser und wenig organischer Substanz, 57.50 Eisenoxyd, 5,00 Thonerde, 1,90 Vanadinsäure, 2,20 Phosphorsäure, Spuren Titansäure, 0,30 Magnesia, 0,20 Kalk, 0,24 Kohlensäure und 20,00 Kieselsäure (Quarz) etc. (Summe 99.94). Die runden harten Körper sind reines Fe, O3, 3 HO; alle anderen Bestandtheile gehören der Bindesubstanz an und können durch fortgesetztes Auslaugen vollständig gewonnen werden. Die Vanadinsäure steht zur Phosphorsäure im Verhältnisse von 2: 3. so dass der Verf. nicht daran zweifelt, dass die von Berzelius beschriebene Verbindung, Vd2O3, 3 PO5, in diesem Ocker vorhanden ist. Verf. vermuthet daher, dass alle Phosphorsäure enthaltenden Erze oder Thone auch Vanadinsäure enthalten, was nach des Verf.'s Erfahrung auch der Fall ist. In 4 englischen Thonen fand der Verf. 0,023 bis 0,070 Proc. Vanadinsäure, in einem gewissen belgischen Thone 0,033, in einem sächsischen Vanadinocker neben viel Phosphorsäure 1,62, in einem Eisenglimmer aus England 0,40, in einem rothen Hämatit aus England 0,92, gleichfalls neben viel Phosphorsäure. In verschiedenen anderen Thonen und Eisenoxydhydraten wies der Vert'. ebenfalls Vanadinsäure nach. Die Gewinnung der Vanadinsäure aus den vanadinhaltigen Körpern, namentlich aus der Pechblende und dem Vanadinocker ist keineswegs umständlich; man braucht selbst nicht immer erst das Barytsalz darzustellen.

# Silberpräparate.

Rud. Böttger 1) hat Versuche angestellt über das Verhalten des Silberoxydes zu anderen Körpern, die auch in technologischer Hinsicht beachtenswerth sind. Es ist bekannt, dass die höheren Oxydationsstufen des Blei's, des Mangan's, des Barium's etc. beim Zusammentressen mit brennbaren Stoffen nicht selten einen Theil ihres Sauerstoffes schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur unter Feuererscheinung an diese abgeben, und aus diesem Grunde auch, unter anderen das Bleisuperoxyd, in der Zündholzfabrikation eine sehr

<sup>1)</sup> Rud. Böttger, Jahresberichtdes physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1861—62 p. 68; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 32; Polyt. Notizbl. 1863 p. 146.

belangreiche Bedeutung gewannen. Vom Silberoxvd kannte man bis jetzt nichts Aehnliches der Art, und doch dürfte dasselbe hinsichtlich seiner oxydirenden Eigenschaft dem Bleisuperoxyde nicht nur nicht nachstehen, sondern dasselbe in vielen Fällen sogar an Wirksamkeit noch übertreffen. Folgende von dem Verf. ermittelte Thatsachen bestätigen dies vollkommen. 1) Reibt man in einem Porcellanmörser 2 Theile (dem Raume nach) stanbtrocknes Silberoxyd mit 1 Theil sogenanntem Goldschwefel zusammen, so sieht man das Gemisch sich ungemein leicht entzünden, ja schon, indem man beide Stoffe auf Schreibpapier mit der flachen Messerklinge innig mischt und dann durch schwaches Reiben eine mässig starke Friktion ausübt. Gleiche erfolgt beim Zusammenreiben von Silberoxyd mit fein gesiebtem schwarzen Schwefelantimon, mit Realgar und Auripigment, in den genannten Verhältnissen. 2) Amorpher Phosphor mit Silberoxyd auf Schreibpapier zusammengerieben, entzündet sich mit grosser Leichtigkeit, dessgleichen mit Tannin, nicht aber mit Gallussaure. Benetzen des staubtrocknen Silberoxyds mit einem Tropfen Carbolsdure oder mit einem Tropfen aus Buchenholztheer bereitetem Kreosot, entsteht fast augenblicklich, unter Funkensprühen, eine partielle Reduction 4) Beim Zusammenreiben von Silberoxyd und des Silberoxyds. Schwefelmilch in einem Porzellanmörser, entzündet sich letztere eben so leicht, wie wenn Bleisuperoxyd mit Schwefelblumen einer Friktion unterworfen werden; dasselbe geschieht beim Zusammenreiben mit Selen.

E. Millon und A. Commaille 1) studirten die Einwirkung von Kupferoxydul auf Silbersalze 2). Wenn man ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat mit einander mischt, so entsteht sofort ein Niederschlag von reinem Silber. Dieser Niederschlag ist amorph und so fein vertheilt, dass die Körnchen desselben höchstens einen Durchmesser von 0,0025 Millim. haben. Die Farbe desselben ist grau, mitunter auch fast weiss; in allen Fällen nimmt er unter dem Polirstabe einen lebhaften Metallglanz an und eignet sich deswegen sehr gut, um auf Holz, Stein, Leder etc. angewendet zu werden. Diese Reaktion hat ausserdem sowol für die Analyse, als auch für die Darstellung des Silbers im Grossen und Kleinen ihre Bedeutung. Sie lässt sich unmittelbar auf die Analyse sowohl der Kupfersalze, als auch der Silbersalze anwenden, wovon sich

<sup>1)</sup> E. Millon u. A. Commaille, Compt. rend. LVI p. 309; Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 212; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 212; Dingl. Journ. CLXVIII p. 214; Polyt. Centralbl. 1863 p. 969; Chem. Centralbl. 1863 p. 520; Répert. de chimie appl. 1863 p. 99.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1863 p. 368.

die Verff. durch direkte Versuche überzeugt haben. Kupferoxydulsalze werden vollständig durch überschüssige ammoniakalische Silberlösung oxydirt, was namentlich dann beachtenswerth ist, wenn man Kupferoxydul und Kupferoxyd hat. Bef überschüssigem Kupfersalze wird das Silber vollständig ausgefällt. Die Verff. lösten bestimmte Mengen reines Silber in Salpetersäure und fällten dasselbe in der angegebenen Weise. Sie erhielten:

```
1) statt 1,115 Ag 1,114 Ag = 99,91 Proc.
2) , 0,588 , 0,5855, = 99,57 ,
3) , 0,9827 , 0,983 , = 100,03 ,
```

Durch diese äusserst scharfe Methode erhält man das Silber überdies in einem Zustande, in welchem es sich sehr leicht sammeln und wägen lässt, so dass die Silberanalyse hierdurch sehr an Leichtigkeit und Schnelligkeit gewinnen kann.

Was die Anwendung der Methode auf die Reindarstellung und Extraktion des Silbers betrifft, so haben die Verff. eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche zum Zweck hatten, die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Flüssigkeiten zu bestimmen. Es wurde sowol niedergeschlagenes als auch geschmolzenes Chlorsilber und als Lösungsmittel Ammoniak, Chlorkalium, Chlorammonium etc. benutzt. Die Angaben der folgenden Tabelle beziehen sich auf 1 Liter Flüssigkeit und auf metallisches Silber.

Lösungsmittel	Menge des	gelösten	Silbers
Ammoniak von			
180		51,6	
180 mit dem gleichen Vol. Wasser vo	erdünnt	23,8	
220		58,0	
260		49,6	
18º mit d. gl. Vol. gesätt. Kochsalzl	ösung	20,8	
180 " " " Chlorkali	umlösung	20,4	
180 " " " " Chloramn	noniumlösung	22,4	
In Chlorcalcium und Chlorzink ist das Chlors	ilber unlöslich.	,	

Die Zahlen der Tabelle wurden unter Anwendung von gefälltem Chlorsilber erhalten, aber die Löslichkeit des geschmolzenen scheint eben so gross zu sein; nur nimmt begreiflicher Weise der Process längere Zeit in Anspruch. Man erkennt aus der Tabelle, dass man unter Anwendung von Ammoniak von 22°, welches meistens im Handel vorkommt, bis zu 58 Grm. im Liter lösen kann, und es scheint, dass diese Löslichkeit genüge, um bei der Verarbeitung der Silbererze zur Extraktion des Chlorsilbers praktische Anwendung zu finden. Ein Liter mit Chlorsilber gesättigten Ammoniaks braucht zur vollständigen Ausfällung 23°0 Kubikcent. einer concentrirten ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür. Die darin enthaltene Menge kann immer wieder von Neuem benutzt werden, wenn man das gebildete Oxyd durch Zinn reducirt, was in ammoniakalischer Lösung sehr leicht von Statten geht.

Andererseits lässt sich auch das gebrauchte Ammoniak durch Destillation mit Kalk wieder gewinnen. Endlich dürfte sich diese Methode besonders gut zur Aufarbeitung der Silberrückstände in den Laboratorien eignen, welche, sobald sie in der Form von Chlorsilber angesammelt worden sind, ohne Weiteres der Einwirkung des Kupferchlorürs ausgesetzt werden können.

R. Böttger 1) macht Mittheilungen über Verunreinigung des salpetersauren Silberoxydes. Bei der ausserordentlichen Concurrenz in der Anfertigung und dem Verkauf von salpetersaurem Silberoxyd für Photographen fehlt es nicht an Fällen, wo dieser Artikel durch Zusätze von Salpeter oder dergleichen gefälscht ist. wobei zwar das gute Ansehen der Waare nichts verliert, aber die Wirksamkeit und Ausgiebigkeit des Präparates bedeutend geschwächt wird, abgesehen davon, dass man obendrein den geringen Werth des Zusatzes als theures Silber bezahlen muss. Von gut getrocknetem krystallisirten salpetersauren Silberoxyd sowohl, wie von geschmolzenem, soll 1 Grm.: 630/1000 bis 640/1000 Grm. Feinsilber enthalten, 1/1000 mehr oder weniger entspricht auf das Pfund salpetersaures Silberoxyd circa 32/10 Kreuzer. Hierdurch erklärt sich leicht der billige Preis, zu welchem dieser Artikel von manchem Fabrikanten angeboten wird. Nimmt man ein gutes käufliches salpetersaures Silberoxyd zu 633/1000 an, so ist der wirkliche Silberwerth per Pfund salpetersaures Silber = 38 Gulden 38 Kreuzer; ein solches von 600/1000 Gehalt hat nur einen Silberwerth von 31 Gulden 48 Kreuzer. Im Handel wird es zu 37, 38 und 39 Gulden verkauft.

### Goldpräparate.

R. Huber<sup>2</sup>) sucht das Gold aus cyanhaltigen Goldlösung en auf folgende Weise zu gewinnen. Die Goldlösung wird mit Salzsäure übersättigt und zum Sieden erhitzt. Unter Entwickelung von Blausäure und Kohlensäure scheidet sich ein gelbgrüner Niederschlag ab. In der Lösung bleibt ein Theil des Cyangoldes, wovon sich aber der grösste Theil beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Die Lösung wird, nachdem sie durch Abziehen und Abfiltriren des Restes vom Niederschlag getrennt ist, wieder erwärmt, und Zink und wenn nöthig auch noch mehr Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden ist sämmtliches Gold unter Blausäureentwickelung reducirt.

<sup>1)</sup> R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1863 p. 78.

<sup>2)</sup> R. Huber, Dingl. Journ. CLXVIII p. 384; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1033; Polyt. Notizbl. 1863 p. 211; Chem. Centralbl. 1863 p. 703.

Es wird nach dem Abziehen der Lösung einigemal mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und zu dem erst erhaltenen Niederschlag gegeben. Dieser Niederschlag wird nach dem Trocknen im Platintiegel unter Luftzutritt geglüht und mit etwa dem gleichen Gewicht saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit concentrirter Schweselsäure aufgekocht und die Lösung abgegossen, worauf das Gold nach dem Auswaschen mit heissem Wasser vollkommen rein zurückbleibt. Anstett im Platintiegel kann die Behandlung des Niederschlags auch in einem gusseisernen Gefäss geschehen, nur muss alsdann das Gold zuletzt mit concentrirter Salzsäure zur Entfernung des Eisens ausgekocht werden. Das saure schwefelsaure Kali nahm aus dem Niederschlage Silber, Kupfer, Eisen und Zink auf.

L. Knaffl1) hat eine rothe Modification des Goldes dargestellt. In Bezug auf die Constitution des Goldpurpurs herrschen verschiedene Ansichten. Nach der einen enthält der Purpur Zinnoxyd, gefärbt durch metallisches Gold, nach der anderen sind Gold und Zinn in dieser Verbindung im oxydirten Zustande. erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dass feuchtem Purpur Salzsäure durch Digeriren das Zinnoxyd entzieht und metallisches Gold hinterlässt. Auch wurde die vermeintliche Lösung des Purpurs in Ammoniakflüssigkeit, welche Berzelius?) als besonderen Grund für die erstere Theorie hervorhob, als keine Lösung erkannt, indem Mitscherlich unter dem Mikroskope deutlich Flocken erkennen konnte, welche sich nach monatelangem Stehen in der Flüssigkeit absetzten und sich als Gold erwiesen. So auffallend auch diese Beispiele für die feine Vertheilung des Goldes sprechen, so nehmen doch andere Chemiker, besonders Berzelius und Fuchs 3), das Gold im Purpur im oxydirten Zustande an, und swar in einer besonderen rothen Oxydationsstufe, bestehend aus 1 Aeg. Gold und 2 Aeg. Sauerstoff. Die Ursachen, welche zu dieser Annahme führten, gründen sich hauptsächlich auf die Eigenschaften des Rubinglases, ferner auf die purpurne Färbung, welche Seide, Papier, Haut u. dergl. annehmen, wenn man sie mit Goldlösung bestreicht, und darauf, dass Quecksilber aus dem Purpur bei gewöhnlicher Temperatur kein Gold aufnimmt, wie Robiquet4) angiebt, welche Angabe von Buisson widerlegt wurde, da er durch Digestion mit Quecksilber bei 120 bis 1300 dem Purpur

<sup>1)</sup> L. Knaffl, Dingl. Journ. CLXVII p. 191; Polyt. Centralbl. 1863 p. 450; Polyt. Notizbl. 1863 p. 113; Chem. Centralbl. 1863 p. 706; Répert. de chim. appl. 1863 p. 234.

Poggend. Annal. XXII p. 306.
 Journ. f. prakt. Chemie V p. 318; Dingl. Journ. LVIII p. 176; LXXV p. 188.

<sup>4)</sup> Journ. f. ökon. u. techn. Chemie X p. 260.

alles Gold entziehen konnte. Berzelius verwirft aber letzteren Beweis als ungenügend, da auch Goldoxyd von Quecksilber aufgenommen wird. Die purpurne Färbung, welche Seide, Papier etc. annehmen, dürfte wohl nur von fein zertheiltem metallischen Golde herrühren; denn Seide, welche purpurn gefärbt und aus welcher die überschüssige Goldlösung gut ausgewaschen ist, konnte nicht metallisch glänzend erhalten werden, als der Verf. sie mit Wasserstoffgas behandelte.

Folgende Erscheinung zeigte dem Verf., wie ungemein leicht Gold im metallischen Zustande aus Lösungen abgeschieden wird; das Gold kann aus seiner Lösung durch Gold selbst im metallischen Zustande abgeschieden werden. Man bereite eine Goldlösung, indem man mit Oxalsäure gefälltes Gold in einer Porcellanschale mit destillirtem Wasser übergiesst und nun Königswasser einträgt, so dass eine kalt gesättigte Lösung des Goldes entsteht. Diese Lösung verdünne man mit 5 bis 6 Theilen Wasser, dem Volumen nach, und trage in dieselbe mit Oxalsäure gefälltes metallisches Gold ein. Es werden nun, wenn die Lösung vollkommen gesättigt war, prachtvolle Dendriten sich bilden, welche, wenn man die Operation in einem Kolben vornimmt, die Wände des Kolbens baumartig aufsteigend ganz auskleiden. Lässt man diese Ausscheidung mehrere Wochen im Lichte vor sich gehen, so ist die zurückgebliebene Flüssigkeit kaum noch gelb gefärbt. Diese leichte Ausscheidung im metallischen Zustande theilt kein anderes edles Metall mit dem Golde, denn Versuche, welche der Verf. mit Platin und Silber auf dieselbe Weise machte, führten zu keinem Resultate. Die so leichte Reducirbarkeit des Goldes gestattet wol kaum anzunehmen, dass das Gold durch das viel kräftiger reducirende Zinnchlorür anders als metallisch abgeschieden werden könne. Unter den zahlreichen Vorschriften zur Darstellung des Purpurs geben viele. die sich nicht auf Empirie gründen, wenigstens einen Fingerzeig für die Constitution des Purpurs; man erkannte nämlich einerseits, dass die Gegenwart von Zinnchlorid zur Erzeugung des Purpurs durchaus nicht nothwendig ist, indem das Zinnchlorid die Purpurbildung blos verzögert und diese Wirkung auch durch Kochsalzlösung hervorgebracht werden kann; und andererseits fand man, dass Purpur gebildet wird, wenn man eine Legirung von Gold, Zinn und Silber in Salpetersäure bringt. So sehr es durch alle angeführten Umstände wahrscheinlich

<sup>1)</sup> Der Verf. hat die Arbeiten von Gay-Lussac (Annal. de chimie et de phys. (2) XXXXIX p. 396; Dingl. Journ. XLV p. 292), Bolley (Annal. der Chem. u. Pharm. XXXIX p. 244; Dingl. Journ. LXXXIII p. 51), Figuier (Annal. de chim. et de phys. (3) XI p. 336; Dingl. Journ. XCIII p. 222; Journ. f. prakt. Chemie XXXIV p. 65) und von Ebelmen (Dingl. Journ. CVII p. 212) unberücksichtigt gelassen.

wird, dass der Purpur nur fein zertheiltes Gold und Zinnoxyd enthalte, so mangelt doch, so lange man die rothe Modifikation des Goldes nicht kennt, jeder direkte Beweis dafür. Buisson 1) spricht zwar von einer rothen Modifikation des Goldes, welche er erhielt, indem er Oxalsäure mit Goldchloridlösung befeuchtete. Berzelius konnte aber bei aller angewandten Sorgfalt auf diese Weise die rothe Modifikation des Goldes nicht erhalten, bemerkt jedoch, dass dies der schlagendste Beweis wäre, dass die purpurne Modifikation nur feinzertheiltes Gold sei.

Der Verf. erhielt aun auf folgende Weise eine purpurrothe Modifikation des Goldes: In eine salzsaure, von Salpetersäure freie, mit der 10- bis 12000fachen Menge destillirten Wassers verdünnte Goldchloridlösung trug er Oxalsäure ein und erwärmte auf 30 bis 400. Es schied sich nun Gold aus. Er fügte noch einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, um die Abscheidung des Goldes noch mehr zu verzögern, und erhielt so stets die rothe Modifikation des Goldes als ein zartes, den Wänden der Porcellanschale adhärirendes Pulver.

Um diese Modifikation deutlich zu sehen, ist es nothwendig, die Operation in einer Porcellanschale vorzunehmen, denn das Gold ist in höchst feiner Vertheilung durchscheinend, und wenn man daher in Glasgefässen arbeitet, so läset das durchfallende Licht diese Erscheinung gar nicht wahrnehmen; hiervon kann man sich leicht überzeugen, indem man die die rothe Modifikation des Goldes abscheidende Flüssigkeit aus der Porcellanschale in ein Becherglas giesst, wo man dann nur eine kaum bläulich gefürbte Flüssigkeit sieht. Nach langem ruhigen Stehen im Lichte scheidet sich jedoch Gold aus, und so geschieht es, dass man die rothe Modifikation in einem Becherglase sehen kann. aber sie erscheint dann immer etwas mehr violettroth. Mikroskope erscheint diese Modifikation im durchfallenden Lichte als dunkle Blättchen, im auffallenden Lichte deutlich goldfarben. sich das auf angegebene Weise erhaltene Produkt allem Anscheine nach als metallisches Gold erwies und durch Oxalsaure überhaupt keine Sauerstoffverbindung des Goldes gefällt werden kann, so hat der Verf. dennoch eine gewogene Menge des rothen Produktes geglüht; es zeigte sich aber nach dem Glühen keine Gewichtsdifferenz.

Durch frisch gefälltes Zinnoxyd, welches der Verf. in die die rothe Modifikation des Goldes abscheidende Flüssigkeit einrührte, erhielt er ein der Farbe nach dem Purpur vollkommen gleiches Präparat, obgleich die Dichtigkeit durch die bei weitem geringere Vertheilung der Substanzen eine ganz verschiedene sein musste.

Ueber die Constitution des Goldpurpurs giebt die Existenz der

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. XXXVIII p. 296; XXXIX p. 328.

rothen Modifikation des Goldes entschiedenen Aufschluss; aber nicht über die Constitution des purpurroth gefärbten Glases, da des eigenthümliche Verhalten des Glases, erst nach dem nochmaligen Anwärmen die rothe Färbung anzunehmen, durch das Bestehen der rothen Modifikation des Goldes nur eine theilweise Erklärung findet.

Der Verf. führt ferner einige Erfahrungen und Versuche an. welche er bei längeren Arbeiten in der Porcellan- und Glasmalerei zu machen Gelegenheit hatte. Der Verf. stellte eine goldhaltige ölige Flüssigkeit dar, indem er neutrales trocknes Goldchlorid in Aether löste und diese Lösung in ein Gemenge von Schwefelbalsam und Copaivabalsam nach und nach eintrug; wenn man dann den Aether vollkommen. ohne zu erwärmen, verdampfen lässt, so erhält man eine ziemlich dicke goldhaltige Flussigkeit, welche sich mit dem Pinsel gut aufstreichen Dieses Präparat scheidet schon nach einigen Tagen, in der gewöhnlichen Temperatur stehen gelassen, Gold in Schuppen ab, und noch viel schneller geschieht die Abscheidung des Goldes, wenn man, auch nur sehr gelinde, erwärmt. Das Gold scheidet sich im vollkommen metallischen Zustande ab, wovon man sich leicht überzeugen kann. Bringt man nämlich eine sehr dünne Lage dieser Goldflüssigkeit mittelst eines Pinsels auf ein Porcellanscherbehen und erhitzt dasselbe über einer Gasslamme, so wird man die Oele sich verslüchtigen, dann sich bräunen sehen; durch die gebräunte Schicht sieht man aber schon Gold durchschimmern; fährt man noch einige Secunden zu erhitzen fort, so ist das Scherbchen prachtvoll vergoldet. Diese Goldschicht haftet wenig an, und ist daher nach dem Erkalten des Scherbchens leicht abzuwischen: man wird nun das Porcellanscherbehen tief blau gefärbt sehen; erhitzt man neuerdings, so wird das Blau in Violettroth übergehen, unter der rothen Schicht ist noch immer Blau vorberrschend. Erhitzt man weiter bis zur beginnenden Weissglut, so wird das Roth immer blasser und endlich lichtgelb. Dasselbe Experiment, mit einem Glasscherben gemacht, zeigt dieselben Farben in derselben Reihenfolge, beim ausfallenden, wie beim durchgehenden Lichte. Unter dem Mikroskope betrachtet, sieht man im blau gewordenen Glase undurchsichtige Goldflitter, welche mit einem Scheine von reinem Blau umgeben sind; im Violettroth sind die Goldflitter ebenfalls sichtbar, gleich an Form, mit einem schmäleren blauen aber breiten lichtrothen Scheine umgeben. Im gelbgewordenen Glase sind die Goldflitter runder und mehr zu Gruppen gesammelt. Das Gold tritt daber in allen jenen Farben wie beim Goldpurpur oder in der Form wie es durch Oxalsaure gefällt wird - im feinst vertheilten Zustande in der rothen, dann violettrothen, blauen und grünen, in grösserer Dichte in der leberbraunen und gelben Farbe - auf. Beim Glase ist die zuerst auftretende

Farbe die blaue, diese wird erst durch weiteres Erhitzen in die bei weitem vertheiltere rothe übergeführt.

Das Rubinglas hat bekanntlich die Eigenschaft, nach der Schmelzung wenig gefärbt zu sein; es ist jedoch (nach den übereinstimmenden Angaben der Praktiker) selten weiss, wenn es überhaupt die Eigenschaft haben soll, beim nochmaligen Anwärmen purpurroth anzulaufen. Zu lange erhitztes, zu schnell erkaltetes Rubinglas läuft ebenfalls nicht mehr purpurfarben an. Von dem Grade der Schmelzhitze und von der Menge des verwendeten Goldes hängt ebenfalls sehr viel ab. da mit einer ziemlich grossen Menge Gold gleich von vornherein purpurfarbiges Glas bereitet werden kann. Das eigenthümliche Verhalten des Rubinglases, beim nochmaligen Anwärmen roth anzulaufen, wird bis in die neueste Zeit als das Resultat eines chemischen Processes erklärt. Während Golfier-Besseyre1) annimmt, dass fein vertheiltes Gold die Farbe ertheile, weil sich das Purpurglas auch durch Anwendung von Goldchlorid erzeugen lässt, ist Splittgerber der Ansicht, dass eine Sauerstoffverbindung des Goldes nothwendig sei, um die rothe Farbe des Rubinglases zu erklären 2). Knapp ist gleichfalls der Meinung, dass der Farbenwechsel sich leichter erklären lasse, wenn man den Uebergang des Goldoxydes in ein purpurfarbiges Zwischenoxyd unter Abgabe von Sauerstoff an einen anderen Bestandtheil des Glases annehme; dabei ist jedoch nicht einzusehen, wie eine gelinde Hitze eine chemische Veränderung hervorbringen kann, nachdem die Glasmasse bereits eine weit höhere ausgehalten hat, und noch unbegreiflicher ist es, selbst bei der Annahme, dass das Zwischenoxyd purpurroth ist, wie der Sauerstoff beim Anwärmen durch die feste Glasmasse zu den anderen Bestandtheilen des Glases wandert und gerade in der erforderlichen Menge, um dieses hypothetische rothe Zwischen-H. Rose nimmt, gestützt auf eine spätere oxyd hervorzubringen. Ansicht Berzelius', dass der Goldpurpur zinnsaures Zinnoxydul und zinnsaures Goldoxydul sei, und nach Analogie des Kupferglases, an, dass es das kieselsaure Gold sei, welches purpurn fürbe; kieselsaures Goldoxydul wurde aber noch nicht dargestellt, man kennt daher dessen Eigenschaften nicht. Durch einen chemischen Process scheint daher die Entstehung der rothen Farbe des Rubinglases nicht erklärt werden zu können.

Das Gold kann in der Hitze in allen Modifikationen auftreten. Nur scheint es unbedingt nothwendig, dass die blaue Modifikation

Wagner, Jahresber. IX.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. LIV p. 40; Journ. f. prakt. Chemie I p. 434; Dingl. Journ. LI p. 375.

<sup>2)</sup> Die Entstehung des sogenannten Burgoslüster (Jahresbericht 1857 p. 209) gehört ebenfalls hierher.

vorhanden sei, da die rothe sich nur aus der blauen bilden kann. Die rothe Modifikation erzeugt sich aber erst bei 200 bis 300° und erträgt jedenfalls die Hitze des schmelzenden Gusseisens. Ist die Hitze daher nicht zu gross gewesen, so kann die rothe Modifikation fortbestanden haben, sie kann sich aber vielleicht auch beim Abkühlen theilweise wieder bilden. Jedenfalls können die Farben des Goldes im Rubinglase in keinem festgesetzten Intensitätsverhältnisse stehen, weil man sonst unbedingt jedesmal gleichgefärbtes Rubinglas erzeugen müsste. Diese Umstände und die verschiedenen Zustände des Glases selbst müssen aber eigenthümliche Farbenerscheinungen hervorbringen.

Bei mit Kohle gefärbten Gläsern, sowie nach Splittgerber 1) bei schwefelhaltigem Glase, tritt ebenfalls der Fall ein, dass die Gläser dunkler gefärbt erscheinen, wenn man sie anwärmt; im durchfallenden Lichte erscheinen sie blutroth gefärbt, welche Farbe keinesfalls durch einen anderen Umstand hervorgebracht sein kann, als durch den verschiedenen molekularen Zustand des Glases, der Kohle- und Schwefeltheilchen, welche das Licht anders brechen und durchlassen. Kupferoxydglas hat, wie das Rubinglas, die Eigenschaft, nach dem Anwärmen roth zu werden. Für das Kupferoxydglas ist es aber erwiesen, dass es in jeder Hitze durch Kupferoxydul gefürbt ist, und zwar in grosser Hitze grünlich. Im Goldglase durchläuft das Gold nach dem Hitzegrade alle Modifikationen und geht von der blauen Farbe in die violettrothe, rothe, grünliche und gelbe über. daher der Annahme, dass sich complementäre Farben bilden, nichts im Körner, Suckow und später auch v. Liebig 2) haben hinsichtlich der durch Eisenoxydul grungefärbten Gläser nachzuweisen gesucht, dass das Mangan des Braunsteins nur dadurch entfärbend wirke. dass die rothe Farbe des Manganoxyduls und die grune des Eisenoxyduls als complementar sich gegenseitig aufheben. nahme findet aber beim Rubinglase noch darin Bestärkung, dass alle Farben des Sonnenspectrums entstehen können und eben nur eine geringe Menge der rothen Modifikation nothwendig ist, um die durch die blaue und gelbe Farbe bedingte grüne Farbe aufzuheben. Denn macht man den Versuch mit gefärbten Flüssigkeiten, so ist eine ziemlich starke Verdunnung erforderlich und es genügt für ein intensives Grün eine sehr geringe Menge Roth, damit sich die Farben gegenseitig auf-Ist die rothe Farbe ein wenig vorherrschend, so tritt eine Missfarbe ein; so auch bei zu grosser Concentration der gefärbten Derselbe Fall ist es aber beim Rubinglase; es ist Flüssigkeiten.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 154.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 153.

ebenfalls eine höchst geringe Menge von färbenden Modifikationen nothwendig, damit es weiss oder schwach gefärbt erscheint und zudem läuft missfarbiges gerade am schönsten roth an, wie schon Prechtlangiebt, weil eben die rothe Modifikation bereits vorherrschend vorhanden ist. Zwischen bestimmten Temperaturgrenzen liegt überdies noch das Bestehen der rothen Modifikation; sie erzeugt sich bei 200 bis 300° und erhält sich bis zu etwa 12 bis 1300°. Ist die Hitze und die Art des Vorganges eine entsprechende, so sind die Mengenverbältnisse der verschiedenen Farbenmodifikationen in dem Maasse verhanden, dass das Glas wenig oder kaum gefärbt, auch weiss erscheinen kann.

Erhitzt man nun neuerdings, so wird das Verhältniss der Farben gestört und zwar dadurch, dass die rothe Modifikation, welche bei 200 bis 300° entsteht, sich aus der blauen Modifikation in grösserem Maasse bildet, und somit — da ein geringer Ueberschuss von Roth genügt, um das Gleichgewicht aufzuheben — die anderen Farben, welche ausser der gelben noch bestehen, vollkommen überwiegt. Wenn man aber die Verhältnisse des Glases selbst einer Betrachtung unterzieht und bedenkt, dass bei noch so gut gekühltem Glase die inneren später erstarrten Theile in einer anderen Form aggregirt sind und dass der molekulare Zustand durch ein nochmaliges Anwärmen jedenfalls geändert wird, so können diese Verhältnisse des Glases selbst, die Reflexion und Refraktion des Lichtes durch die ausgeschiedenen Goldtheilchen gleichfalls die Farbe zu verändern vermögen.

## IV. Gruppe.

# Glasfabrikation und Keramik.

#### A. Glasbereitung.

Nach dem amtlichen Berichte über die Glaswaaren der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 1) ist die Zusammensetzung des Tafelglases in den verschiedenen Ländern, je nachdem dort Kalk, Kalkspath oder Kreide vorkommt, folgende:

	England.	Preussen.	Belgien.	Böhmen.	Frankroich.
Sand	100	100	100	100	100
Kalkstein	38		41	_	
Kalkspath	-	87		_	
Kreide				30	35
Sulfat	28	34	34	-	36
Soda	_	5	_	24	
Kokspulver	1,3	2,25	1,5	_	1,75 oder 5,0 Holzkoble
Arsenige Säure Braunstein Glasbrucbstücke	l variiren	1	0,5	1	1,25

Die Fabrikationskosten des Tafelglases sind pro 100 Kilogr. Tafelglas

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung; Berlin 1863; Bd. II p. 57.

in Frankreich	40 Fres.		
in Belgien	32 " 80 Cent.		
in England	29 , 60 ,		
in Saarbrücken	38 "		
in den Rheinlanden	42 _		

Das von der Aachener Spiegelglasmanufaktur verwendete Mischungsverhältniss des Spiegelglases 1) ist folgendes:

Sand		100
Sulfat		38
Kohlens. Kalk		38
Holzkohle	2,5	
Arsenige Säure		0,5

In Frankreich ist es dagegen

Sand	100
Kreide	24
Soda	<b>33</b> .
oder Sulfat	38
Kokspulver	2,5 bis 2,75
Arsenige Säure	1 bis 2

Eine Sorte von französischen Lampencylindern, welche angeblich nicht so leicht springen sollen, erwies sich nach dem Monatsblatte des Gewerbvereins für das Königreich Hannover<sup>2</sup>) folgendermaassen zusammengesetzt:

48,1 Proc.	Kieselsäure,	
38 "	Bleioxyd,	
12,5 "	Kali,	
0,5 "	Eisenoxyd,	
0,6 ,	Kalk.	
99,7 Proc.	<del></del>	

Das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes in den Basen zu dem der Säure ist danach 1:5 und stellt sich das Glas seiner Zusammensetzung nach zwischen das sogenannte Krystallglas und das Flintglas. Da aber das Bleiglas im Allgemeinen etwas zäher ist als das gewöhnliche Natron-Kalkglas, so lässt sich, Sorgfalt bei der Herstellung der Cylinder vorausgesetzt, daraus und aus dem Umstande, dass sie bei Gaslampen sehr dauerhaft sind, wol folgern, dass sie auch für Solaröllampen geeignet seien. Es wäre im allgemeinen Interesse, wenn sich Glasfabrikanten der Sache annähmen. Es möge daher der folgende Glassatz, der auf obige Zusammensetzung gegründet ist — wobei Eisenoxyd und Kalk als zufällige, durch unreine Materialien hinein gekommene Bestandtheile des Glases angesehen sind — angeführt werden:

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung; Berlin 1863; Bd. II p. 106.

<sup>2)</sup> Nach dem Monatsblatt des Gewerbevereins für das Königreich Hannover durch Polyt. Centralbl. 1863 p. 1453.

100 Theile weisser Sand, 81 ... Mennige und

etwa 40 bis 42 " gereinigte Potasche.

L. Knaffl<sup>1</sup>) giebt Beiträge zur Theorie der Herstellung von Rubinglas (siehe diesen Jahresbericht p. 385).

Berthelot<sup>2</sup>) stellte Untersuchungen an über die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser bei Gegenwart organischer Substanzen. Er füllte Röhren von grünem Glase zu drei Viertel mit der zu prüfenden Flüssigkeit an, verschloss sie und setzte sie während längerer Zeit beständig einer höheren Temperatur aus. Hierauf wurde der Gehalt an Alkali in der Flüssigkeit vermittelst verdünnter Normalflüssigkeiten volumetrisch ermittelt.

I. Gemenge von Alkohol und Wasser.

Art des Gemenges		Dauer der Erwär- mung in Stunden	Tem- peratur	Menge der Essigsäure, welche nöthig war, um 10 Kubikeent der Flüssigkeit zu neutra- lisiren	
Reines W	RSSCT	22	1350	0.3 Milligr.	
Wasser ur	nd Alkohol			J	
90 Th.	10 Th.	66	160-180	0.8 "	
75 .	25 "	69	160-180	1,0	
50 "	50	69	160-180	1.0	
10 ,	90 "	48	160-180	nicht bestimmbar	
Absoluter	Alkohol	48	160 - 180	Null	

II. Ein Gemenge von 20 Th. Glycerin und 80 Th. Wasser wurde sauer; die Menge der in 10 Kubikcent. Flüssigkeit enthaltenen Säure entsprach 0,5 Milligr. Essigsäure. Es beweist dies, dass selbst in dem gereinigten Glycerin eine Spur eines Glycerides (Fettes) enthalten war.

III. Lösungen von organischen Sauren in Wasser. Hier wurde die Verminderung der Acidität ermittelt.

<sup>1)</sup> L. Knaffl, Dingl Journ. CLXVII p. 191; Répert. de chim. appl. 1863 p. 234; Polyt. Centralbl. 1863 p. 450; Polyt. Notizbl. 1863 p. 113; Chem. Centralbl. 1863 p. 706.

<sup>2)</sup> Berthelot, Annal, de chimie et de phys. Juillet 1863 p. 368 Polyt. Centralbl. 1863 p. 68.

Natur des Ge	menges	Zeit der Einwirkung	Temperatur	Menge der neu- tralisirten Säure
Wasser Essigsäure	9,992 (	64 Stunden	160—1800	0,006 Grm.
Wasser Weinsäure	9,895 ( 0,105 (	96 Stunden	120—1400	0,005 "
Wasser Aepfelsäure	9,80 0,20	22 Stunden	1350	unmerklich
Wasser Weinstein	9,95 / 0,05 (	96 Stunden	120—1400	0,010 Grm.
Wasser Weinstein	0.98 { 0,02 }	22 Stunden	1350	0,007 "

Es ergiebt sich hieraus, dass die Einwirkung unter den gewöhnlichen Verhältnissen vernachlässigt werden kann.

R. Weber 1) (in Berlin) hat eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht über das Blindwerden und Beschlagen des Glases, aus welcher wir im Folgenden einen Auszug geben. ist eine bereits seit langer Zeit gemachte Erfahrung, dass viele Gläser, besonders wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt sind, nach längerer oder kürzerer Zeit eine Veränderung an ihrer Oberfläche erleiden, dass der Glanz derselben verschwindet, eine Verminderung der Durchsichtigkeit eintritt, dass ihre Oberstäche mit einer dunnen irisirenden Schicht sich überkleidet, und sogar zuweilen dünne Blättchen sich ablösen, oder viele feine Haarrisse sich zeigen. Nicht alle Glassorten sind in gleichem Maasse zu diesen Veränderungen geneigt, manche dagegen im hohen Grade; sie zeigen, wenn sie sorgfältig gereinigt sind, oft schon nach einigen Tagen auf der Oberfläche entweder einen zarten Beschlag, den man für Staub anzusehen geneigt sein kann, oder sie bedecken sich mit einer äusserst dünnen Feuchtigkeitsschicht, auf deren Vorhandensein sich durch das stärkere Anhaften des Staubes Solchen schon nach so kurzer Zeit oberflächlich sich schlies-en lässt. verändernden Gläsern ist selbstredend eine längere Dauer und Haltbarkeit nicht beizumessen. Andere Glassorten dagegen zeigen erst solche Veränderungen, wenn sie lange Zeit hindurch unberührt geblieben sind; es haftet auf ihnen der Staub weniger fest, die Oberfläche behält ihren Glanz, und es entzieht sich die Veränderlichkeit der Glassubstanz der oberflächlichen Beobachtung. Am auffallendsten treten diese auf einer Zersetzung des Glases beruhenden Eigen-

<sup>1)</sup> R. Weber, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1863 p. 131; Dingl. Journ. CLXXI p. 129; Polyt. Centralbl. 1864 p. 180.

schaften hervor, wenn das Glas während einer Reihe von Jahren von feuchter Erde bedeckt war. Das ausgegrabene antike Glas ist meistens bis auf eine tiefe Schicht undurchsichtig geworden; es hat oft seine Festigkeit verloren und bildet sogar zuweilen nur ein Aggregat von dünnen, trüben Lamellen. Colladon¹) theilt mit, dass frisch ausgegrabenes, lange in der Erde gelegenes Glas biegsam sei, dass es aber an der Luft nach kurzer Zeit wieder hart und spröde werde.

Diese Veränderungen beruhen auf einer Zersetzung des Glases durch den Einfluss der Atmosphärilien, durch Wasser und Kohlensäure, deren Wirkung auch bekanntlich die meisten Minerale unterliegen. Der Feldspath, der Augit etc. verwittern, wenn sie während langer Zeitperioden der direkten Einwirkung dieser Agentien ausgesetzt sind: die in Wasser löslichen Bestandtheile werden fortgeführt, die anderen bleiben, wenn sie nicht durch Wasser mechanisch weggespült werden, an dem Orte, wo die Zersetzung erfolgte, zurück. Aehnlich ist der Vorgang beim Glase; durch die Einwirkung des Wassers wird dem Glase zunächst Alkali in Verbindung mit etwas Kieselsäure entzogen. dann wird, da bekanntlich der kieselsaure Kalk von Wasser etwas gelöst wird, auch Kalkerde entfernt, und fast reine Kieselsäure bleibt zurück. Nach Griffiths' Versuchen 2) besteht das ausgegrabene antike Glas fast nur aus Kieselsäure. Hausmann<sup>3</sup>) analysirte ein durch längeres Verweilen im Erdboden oberflächlich zersetztes Glas, so wie den noch unverändert gebliebenen Kern. Er fand, dass die veränderte opalisirende Rinde vollkommen frei von Alkali war, dass die Menge der Kieselsäure relativ abgenommen hatte, die Menge der Kalkerde und des Eisenoxyduls dagegen gewachsen war und dass die veränderte Glasmasse 19,3 Proc. Wasser gebunden enthielt. wird aus dem Glase Alkali und später dann Kalk entfernt. lichen Resultaten kam Bingley 4), welcher ein Glas, das lange Zeit in einem See gelegen hatte, untersuchte.

Die Einwirkung des Wassers auf das Glas, welche bei Glasgefüssen zuerst von Scheele nachgewiesen wurde, wird sofort merklich, wenn man selbst gutes hartes Glas, fein gepulvert, mit Wasser übergiesst. Letztere Erfahrung machten schon vor vielen Jahren Bischof<sup>5</sup>)

<sup>1)</sup> Colladon, Journ. de chimie médic. XVI p. 579 und Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. II p. 367.

<sup>2)</sup> Griffiths, Quarterly Journal of science XX p. 259; Dingl. Journ. XX p. 537.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 166.

<sup>4)</sup> Liebigs Jahresbericht 1858 p. 141.

<sup>5)</sup> Kastners Archiv I p. 443 und v. Fuchs gesammelte Schriften, München 1856 p. 84.

und Fuchs 1); sie zeigten, dass Glaspulver, mit Wasser befeuchtet, alkalisch reagirt. Als eine Neuigkeit beschreibt Pelouze 2) diese Erscheinung; er theilt ausserdem mit, dass feines Pulver von einem 77,3 Proc. Kieselsäure enthaltenden, also ohne Zweifel barten Glase an Wasser bis 18,2 Proc. abgebe und dass neben Kali viel Kieselsäure in Lösung gehe. Den Einfluss, welcher von der Kohlensäure auf das befeuchtete Glas ausgeübt wird, erweisen die von dem genannten Chemiker in dieser Beziehung ausgeführten interessanten Versuche. Das feine, mit Wasser durchfeuchtete Glaspulver absorbirt nämlich Kohlensäure aus der Luft, braust mit Säuren. Glaspulver nimmt, wenn es mit Wasser gekocht wird, die Kohlensäure noch schneller auf. Es findet also durch die Kohlensäure eine namhafte Wirkung auf das Glas statt. Die von Ludwig 3) mit Feldspathpulver ausgeführten Versuche ergeben die leichte Zersetzbarkeit dieser Minerale beim Kochen ihres feinen Pulvers mit Wasser.

Erfahrungsmässig widerstehen die verschiedenen im Handel vorkommenden Glassorten dem Einflusse der feuchten Luft nicht in gleicher Weise, sie sind, wie die Gesteinsmassen, z. B. die Granite, in verschiedenem Grade zur Zersetzung geneigt. Dieses verschiedene Verhalten der Gläser ist indessen lediglich auf ihre chemische Beschaffenheit begründet, wogegen bei den Gesteinen noch die zufälligen Strukturverhältnisse, die grössere oder geringere Dichtigkeit ihrer Masse, ihre Festigkeit, wol zum Theil bedingt durch den grösseren oder geringeren Druck, unter dem sie entstanden sind, hierbei wesentlich in Betracht kommen: denn das lockere Gestein von gleicher Zusammensetzung wie das festere wird in Folge der grösseren Berührungsfläche leichter zersetzt. Die physikalische Beschaffenheit der Gläser ist nicht in diesem Sinn erheblich verschieden, aber die chemische Zusammensetzung der Glassorten weicht wesentlich von einander Hierin ist das abweichende Verhalten der Glassorten unter einander zu suchen. Die chemische Zusammensetzung derselben bedingt allein die Eigenschaften der Glassorte, der grössere oder geringere Gehalt an Alkali, beziehungsweise auch an Kalk in den Gläsern ist der Grund für die grössere oder geringere Zersetzbarkeit derselben.

Die fehlerhafte Beschaffenheit des Glases kann nun entweder darin sich zeigen, dass das Glas, wie oben bemerkt, mit einem zarten staubähnlichen Beschlage, der sich auf den Gläsern zeigt, selbst wenn sie vor Staub geschützt aufbewahrt werden, und welcher nach dem

<sup>1)</sup> Kastners Archiv V p. 396. 2) Jahresbericht 1856 p. 166.

<sup>3)</sup> H. Ludwig, Archiv der Pharm. XCI p. 147; Chem. Centralbl. 1857 p. 829.

jedesmaligen Abwischen sich erneuert, überzieht, oder auch darin. dass die Oberfläche des Glases feucht wird, dass ein feiner Thau, der gleichfalls nach erfolgter Entfernung desselben bald wieder erscheint. sich darauf absetzt. Der Angriff, den das Glas innerhalb kurzer Zeitperioden erfährt, ist meistens nicht sehr merklich, denn die Glasoberfläche ist nach Entfernung dieser Beschläge anscheinend unverändert. weil der Angriff an allen Punkten der Oberfläche gleichzeitig stattgefunden. Nach längerer Zeit wird aber die Veränderung der Oberfläche dennoch sichtbar. Es ist nicht zweifelhaft, dass diese zersetzbaren Gläser in den meisten Fällen, wie bereits mehrfach ausgesprochen, einen zu grossen Gehalt an Alkali besitzen, und dass daher die Menge der vorhandenen Kalkerde nicht ausreicht, um, selbst wenn es an Kieselsäure nicht mangelt, die widerständige Doppelverbindung von kieselsaurem Alkali mit kieselsaurem Kalk, resp. Blei - oder Zinkoxyd, Denn auf die Bildung von Doppelsilikaten gründet sich bekanntlich die Entstehung der den Säuren widerstehenden Glasmasse; jedes der componirenden Silikate, sowol das kieselsaure Alkali als der kieselsaure Kalk etc., wird von Säuren aufgeschlossen. Die Darstellung alkalireicher Gläser mag wol oft aus dem Grunde geschehen. weil ein solcher Glassatz leichter schmelzbar ist, dünnflüssiger wird. leichter blank schmilzt und daher weniger Brennmaterial erfordert. Ein zu kalkreiches Glas wird, wenn es im Satze an Kieselsäure mangelt, von Säuren gleichfalls leicht angegriffen; eine derartige Erscheinung beobachtet man öfter an den unter Zusatz von Basalt geschmolzenen grünen Gläsern. Warrington 1) theilt die Analyse eines derartigen fehlerhaften Buttelglases mit, welches enthielt:

Kieselsäure	49,00
Kalkerde	24,75
Kali	7,25
Natron	2.00
Eisenoxyd	10,10
Thonerde	4,10
Magnesia	2,00
	99,30

Der Gehalt an Kalk ist in dem analysirten Glase zwar sehr hoch, aher es ist zu erwähnen, dass das Glas auch 10 Proc. Eisenoxyd enthält und schon deshalb kein normal zusammengesetztes Glas ist.

Die auf der Oberstäche leicht zersetzbarer Gläser ausgeschiedenen, entweder staubförmigen oder deliquescirenden Massen reagiren alkalisch; der reifartige Beschlag enthält vorzugsweise Natron, in dem flüssigen Beschlage dagegen befindet sich Kali. Die Mengen der ausgewitterten Substanzen sind zwar meistens nur klein; indessen er-

<sup>1)</sup> Phil. mag., 26 p. 578.

kennt man vermittelst des Spektralapparats mit grosser Sicherheit die Gegenwart des Kalis in dem feuchten Beschlage. Zur Nachweisung des Natrons ist jenes feine Hilfsmittel nicht erst erforderlich. Hiernach hat es nun den Anschein, dass das Beschlagen mit Feuchtigkeit den überschüssiges Kali enthaltenden Gläsern, das Verwittern unter Ausscheidung fester Salze den fehlerhaft zusammengesetzten Natrongläsern eigen ist. Die kalkfreien, auflöslichen Kali- und Natrongläser zeigen dasselbe Verhalten; Kaliwasserglas nämlich deliquescirt, Natronwasserglas dagegen überzieht sich, der Luft ausgesetzt, mit einem pulverigen Beschlage.

Derartiges fehlerhaftes Glas ist für optische Zwecke nicht verwendbar; Linsen, aus demselben geschliffen, werden in Folge des Ueberzuges trübe. Die Beseitigung desselben ist oft, wenn die Gläser in Röhren eingesprengt sind, schwierig, der Ueberzug kommt bald wieder zum Vorschein, und zwar besonders dann, wenn die Gläser so eingefasst sind, dass nur ein geringer Luftwechsel eintreten kann. der Zeit wird die Glasoberfläche matt. Sehr störend wirkt diese Beschaffenheit besonders bei den zu Reflexionsgläsern verschliffenen Platten an Messinstrumenten, vorzüglich bei den für den Gebrauch auf der See bestimmten Instrumenten, weil die Schärfe des reflektirten Bildes durch den Beschlag auf dem Spiegel sehr beeinträchtigt wird. gleichen sind beschlagende Scheiben als Spiegelplatten oder zum Verglasen der Fenster und Spinden sehr lästig. Es ist ferner oft von Interesse, das für physikalische Zwecke zu verwendende Glas auf die Eigenschaft, zu beschlagen, zu prüfen, denn ohne Zweifel leitet das feucht beschlagende Glas die Elektricität und ist deshalb für die Construktion elektrischer Apparate nicht brauchbar. Zur Erkennung dieser Fehler hat man verschiedene Mittel benutzt; man hat vorgeschlagen, das Glas auf seine Härte zu prüfen. Das härtere Glas ist dem weicheren vorzuziehen. Dies Prüfungsverfahren kann aber leicht zu Irrthümern Veranlassung geben, denn bekanntlich ist Kaliglas härter als Natronglas, und haltbareres Natronglas, welches man für chemische Zwecke dem ersteren vorzieht, kann sich weicher als ienes Kaliglas erweisen. Auch entbehrt diese Methode jeder Schärfe.

Ferner hat man vorgeschlagen 1), Säuren auf den zu prüfenden Gegenständen zu erhitzen, und zu untersuchen, ob ein Angriff merklich ist oder nicht. Auch diese Methode ist nur sehr roh, denn da der Angriff auf allen Punkten der Glasfläche stattfindet, so ist er, wie oben bemerkt, nur schwer merkbar, und diese Methode ist zur Erkennung feinerer Unterschiede nach den Erfahrungen des Verf. durchaus ungeeignet. Verdünnte Flusssäure greift das schlechte Glas zwar

<sup>1)</sup> Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 2 S. 367.

etwas mehr an als gutes; desgleichen wirkt auch Kieselflusssäure, wenn man sorgfältig deren Verdunstung hindert, auf gutes Glas wol weniger ein als auf schlechtes, aber als Unterscheidungsmittel erscheinen diese Säuren, da die Anzeichen nicht scharf genug sich kundgeben, ungenügend. Lösungen von Alkalien erwiesen sich gleichfalls nicht brauchbar. Auch das Ammoniak, dessen zersetzende Wirkung sehr merkwürdig ist, dessen Wirkung man an Reagensflaschen sowol als auch an den Glasscheiben, mit denen Stallfenster verglast sind, wahrnimmt, kann für den in Rede stehenden Zweck nicht dienen.

Bekanntlich greifen manche Salzlösungen schon in der Kälte das Glas an; die Flaschen, in denen die Lösungen von phosphorsaurem Natron aufbewahrt werden, erschienen sehr häufig corrodirt 1); oft ist die Lösung getrübt von feinen irisirenden Lamellen. Zur Prüfung der Gläser erschien aber dieses Mittel nicht geeignet.

Als ein Mittel zur Erkennung der fehlerhaften Eigenschaften der Gläser ist ferner von Vogel und Reischauer<sup>2</sup>) eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd vorgeschlagen worden, in der dieselben mehrere Tage erwärint werden. Die schlechten, zur Aufnahme von Wasser disponirten Gläser erleiden dadurch eine leicht wahrnehmbare Veränderung, welche gute Gläser nicht zeigen. In derartigen von dieser Lösung angegriffenen Gläsern fanden die Genannten:

Kieselsäure 65,16—64,04—66,47
Eisenoxyd und Thonerde 3,39— 1,69— 3,40
Kalkerde 4,69— 7,80— 5,60
Kali 22,31—20,64—18,79
Natron 2,47— 4,94— 5,61

Nach der Ansicht des Verf. müssen die Fehler der obigen drei Glassorten sehr deutlich ausgeprägt sein, denn ein Glas mit 24,4 bis 26,6 Proc. Alkali enthält fast so viel Alkalien wie manches Wasserglas, in dem wol 32 bis 35 Proc. Kali oder 25 bis 27 Proc. Natron enthalten sind. Vergleichende Versuchsreihen hat der Verf. nicht angestellt. Schlechte Gläser zeigen auch die Eigenschaft, beim Erhitzen trübe zu werden, eine Erscheinung, auf deren Nutzanwendung zur Erkennung der Fehler Splittgerber 3) aufmerksam gemacht hat.

Bei den mitgetheilten Prüfungsverfahren wurden stets Prüfungsmittel in flüssiger Form auf das Glas gebracht und aus dem erfolgten Angriff nach der Entfernung desselben auf die Güte des Glases geschlossen. Der Werth dieser Methoden ist, wenn es sich um Beurtheilung feiner Unterschiede handelt, sehr zweifelhaft; denn bei besse-

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1856 p. 1183.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859 p. 273.

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. LXXXII p. 453; Dingl. Journ. CXX p. 195; Pharm. Centralbl. 1851 p. 480; Polyt. Centralbl. 1851 p. 620.

ren, aber doch für optische Zwecke nicht mehr zu empfehlenden Gläsern, bei denen ein zarter Beschlag erst, wenn sie längere Zeit eingeschlossen sind, hervortritt, ist der erfolgte Angriff nicht immer der Art, dass eine sichere Beurtheilung möglich ist. Es wird nämlich von der Glasoberfläche mit der später entfernten Prüfungsflüssigkeit die vom Glase abgelöste Substanz auch entfernt, und da der Angriff sehr gleichmässig erfolgt, so wird er nicht leicht bemerkt, denn es wird die Politur nicht wesentlich lädirt. Es wird daher darauf ankommen, die durch das Reagens aus dem zersetzbaren Glase geschiedene Substanz auf der Glasoberfläche zu erhalten, um aus dem Vorhandensein kleinerer oder grösserer Mengen derselben einen Schluss auf die Beschaffenheit des Glases zu machen. Deshalb ist die Anwendung gas und dampfformiger Reagentien zur Prüfung der Gläser nach den Erfahrungen des Verf. vorzuziehen. Am geeignetsten erwies sich Salzsäure; sie wird auf folgende einfache Weise in Anwendung gebracht:

In ein flaches Glasgefäss wird starke, rohe, rauchende Salzsäure gegossen; auf den Rand des Gefässes, zur Unterstützung der zu prüfenden Glasplatten, werden Glasstreifen gelegt; das so vorgerichtete Gefass wird auf eine abgeschliffene Glasplatte gestellt und endlich eine am Rande abgeschliffene Glasglocke, die also dicht abschliesst, darüber gestülpt. Die Gläser werden vorher höchst sorgfältig gereinigt und in dem einfachen Apparate der Wirkung der Dämpfe der rauchenden Säure 24 - 30 Stunden lang ausgesetzt. Die Temperatur ist zweckmässig 15 bis 200 C. An den Gläsern haftet alsdann meistens ein zarter Thau, besonders wenn die Gläser sich zur Zersetzung neigen, zuweilen jedoch zeigt sich derselbe nicht. Eintretende Temperaturdisser den Nachdem die Glüser den Dämpfen 24 bis 30 Stunden lang ausgesetzt waren, stellt man sie in einen verschliessbaren Schrank und lässt sie wieder 24 Stunden stehen. Jede Spur Ammoniakdampf und Staub ist auf das sorgfältigste abzu-Die auf diese Weise trocken gewordenen Gläser betrachtet man im durchfallenden Lichte; zeigt sich ein weisser, zarter Beschlag, den man leicht abwischen kann, so sind die Gläser verwerflich. die Fehler stärker ausgeprägt sind, so ist der Beschlag sehr deutlich; solche Gläser sollte man füglich nicht einmal zum Verglasen nehmen. Bemerkt man im durchgehenden Lichte keinen Beschlag, so betrachtet man sie im schräg einfallenden, und zieht mit einer abgerundeten Messerschärfe einen Strich darüber. Das ist die feinste Beobachtungsweise; der leiseste Anflug wird hierbei sichtbar. Bei sehr gutein Glase sieht man keinen Anflug, weniger haltbare Gläser zeigen denselben mehr oder weniger deutlich. Da die guten in die schlechteren Gläser allmälig und nicht sprungweise übergehen, so ist naturgemäss keine derartige scharfe Grenze, wie bei den Faserstoffen, die z. B.

entweder Wolle oder Baumwolle etc. sind, hier vorhanden. Es spiegelt sich vielmehr in dieser Reaktion das Verhalten des Glases zu den zersetzend wirkenden Agentien ab, und es zeigt sich, welches Glas zersetzbarer als anderes ist. Die nöthige Erfahrung und Uebung wird leicht gewonnen.

Vorstehendes Prüfungsverfahren ist, da die Gläser dabei nicht lädirt werden, auch für fertig verschliffene Gläser anwendbar. Verf. wurden mehrere gute und beschlagene Objekte aus grösseren Fernröhren zur Prüfung vorgelegt, und es wurden die guten Gläser von den schlechten sicher unterschieden. Die Prüfung von buntem Glase erfolgt auf dieselbe Weise. Das Verfahren ist indessen nicht mehr anwendbar auf Gläser, bei denen der färbende Theil einen dem Gewichte nach wesentlichen Bestandtheil bildet, wie z. B. bei den tiefrothen, im Tageslichte vollkommen undurchsichtigen Sonnengläsern. Diese werden nämlich von den Dämpfen angegriffen. wird das Faradav'sche Borsäureglas angegriffen. Dagegen lässt sich hiernach die Güte des Flintglases beurtheilen, was kaum zu hoffen war. Gutes Flintglas erleidet nur einen sehr unbedeutenden Angriff. Diese Beobachtung stimmt mit einer älteren, von Griffith gemachten Wahrnehmung, nach der Salzsäure aus Flintglaspulver kein Bleioxyd, sondern nur Alkali auszieht, überein. Es dürfte wol von Interesse sein, die Zusammensetzung der durch längeres Aufbewahren als mehr oder weniger beschlagend erkannten und nach dieser Methode geprüften Gläser zu kennen, um hiernach die Zusammensetzung des Glassatzes festzustellen und die Grenzen zu bezeichnen, bis zu denen der Alkaligehalt ohne wesentliche Beeinträchtigung der Güte des Glases gesteigert werden kann; der Verf. wird die Untersuchung derartiger Gläser ausführen und das Resultat veröffentlichen.

In einer ausführlichen Abhandlung über Glasmalereien der Alten verbreitet sich Chevreul<sup>1</sup>) über die Methoden sie zu reinigen und giebt Andeutungen, wie gegenwärtig bei neuen Glasmalereien der Effekt der alten hervorgebracht werden könne. Wir verweisen auf die Abhandlung. Denselben Gegenstand, namentlich die Reinigung der gemalten Kirchenfenster, behandelt Bontemps<sup>2</sup>).

A. Martin 3) beschreibt sein Versuhren der Glasversil-

<sup>1)</sup> Chevreul, Academie des Sciences, Séance du 19 Oct. 1863; Moniteur scientif. 1863 p. 838; Répert. de chim. appl. 1863 p. 412.

<sup>2)</sup> Bontemps, Moniteur scientif. 1863 p. 921.

<sup>3)</sup> A. Martin, Compt. rend. LVI p. 1044; Moniteur scientif. 1863 p. 634; Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 509; Dingl. Journ. CLXIX p. 142; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1237; Chem. Centralbl. 1863 p. 943; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 508.

berung 1). Man bereitet sich eine Lösung von 10 Grm. salpetersaurem Silberoxyd in 100 Grm. destillirtem Wasser, zweitens eine Ammoniakflüssigkeit von 134 Cartier, ferner eine Natronlauge aus 20 Grm. reinem Aetznatron und 500 Grm. destillirtem Wasser und endlich eine Lösung von intervertirtem Zucker, indem man 25 Grm. weissen Kandiszucker in 200 Grm. destillirtem Wasser löst, dazu 1 Kubikcent. Salpetersäure von 360 Gehalt setzt, die Mischung 20 Minuten lang sieden lässt und die erhaltene Flüssigkeit vermittelst destillirten Wassers und 50 Kubikcent. 360 Alkohols auf 500 Kubik-Man mischt hierauf 12 Kubikcent, von der Silberlösung mit 8 Kubikcent. von der Ammoniakslüssigkeit und 20 Kubikcent. von der Natronlauge und fügt 60 Kubikcent. destillirtes Wasser Die bereitete Lösung ist, wenn alle Verhältnisse genau eingehalten wurden, vollkommen klar; ein Tropfen der Silberlösung muss darin einen sich nicht wieder auflösenden Niederschlag hervorbringen. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen; hierauf setzt man zu der klaren Lösung den 10. bis 12. Theil von der Zuckerlösung und bringt die mittelst concentrirter Salpetersäure gereinigte und gut abgewaschene Glasplatte auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. zerstreuten Tageslicht wird dann die benetzte Fläche bald gelb, später braun, und nach 2 bis 3 Minuten ist sie vollständig versilbert; nach 10 bis 15 Minuten hat die Silberschicht die genügende Dicke erlangt; man wäscht dann die Platte ab, stellt sie auf die Kante und lässt sie an der Luft trocken werden. Die Oberfläche zeigt nach dem Trocknen vollkommene Folitur; ein geringer weisslicher Schleier lässt sich mit Hilfe von etwas Polirroth und Sämischleder leicht entfernen. erhaltene Silberfläche ist ausgezeichnet glänzend. Der Verf. empfiehlt daher seine Methode zur Herstellung von Silberspiegeln für optische Instrumente.

C. Bischof<sup>2</sup>) macht Mittheilung über die Anforderungen an feuerfeste Thone in der Glasfabrikation<sup>3</sup>). Sind bei Beurtheilung feuerfester Thone hinsichtlich ihrer praktischen Verwendbarkeit ausser der Strengflüssigkeit in der Regel noch andere Verhältnisse in Betracht zu ziehen, so ist dies ganz besonders der Fall in der Glasfabrikation, wo die chemischen Einflüsse, äusserst begünstigt durch die anhaltend hohen Hitzegrade, eine Hauptrolle spielen. Hier genügt keineswegs einzig ein ausgezeichneter Grad der Feuerfestigkeit,

3) Jahresbericht 1861 p. 304; 1862 p. 365.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 168, 171; 1859 p. 283, 290; 1860 p. 296; 1862 p. 360.

<sup>2)</sup> C. Bischof, Dingl. Journ. CLXVII p. 198; Polyt. Centralbi. 1863 p. 411; Bayer. Kunst-u. Gewerbeblatt 1863 p. 122.

um technisch ökonomische Resultate zu geben, da die Glasmasse selbst die Häfen, je nach deren Beschaffenheit, mehr oder weniger angreift und sie nach längerer oder kürzerer Haltbarkeit unbrauchbar macht. Abgesehen von dem Werthe eines Hafens an sich, mehren sich bei einem Hasenwechsel die Unkosten sehr bedeutend. Der neue Hafen muss, ehe er in den Ofen kommt, 24 Stunden aufgewärmt werden, wodurch Zeit und Produktionskraft verloren geht. Ausserdem werden beim Schadhastwerden der Häsen selbst oft grosse Massen von bereits geschmolzenem Glase unrein und grösstentheils unbrauchbar. nicht geringer Wichtigkeit ist daher die Herstellung von Häfen, welche den zerstörenden Einwirkungen entschieden länger widerstehen. mögen auch manche Glasfabrikanten vorzüglich haltbare Häfen anzufertigen, so lässt sich doch die Routine einer Gegend nicht auf eine andere übertragen, weil die Thone selbst fast in jeder Lokalität verschieden sind und überhaupt fehlt es nur zu sehr an bestimmten Normen, nach denen verfahren werden könnte. Im Allgemeinen wird den fetten Thonen (der Grünstädter, Vallendarer und Cölner Erde etc.) der Vorzug gegeben. Man weiss, dass die kieselreichen Thone (wozu die Schweizer Huppert-Erde gehört), die gewöhnlich relativ strengflüssiger sind, eine dem Erweichen weit besser widerstehende Masse liefern, dass Häfen daraus eher wachsen als schwinden. Solche kieselreiche Häfen aber werden leichter angegriffen und mehr zerstört, sind gegen Temperaturwechsel sehr empfindlich, springen leicht, und brennen sich wenig fest. Die fetten Thone hingegen, welche schwinden, leicht ibre Form verlieren, werden weniger angegriffen, da sie weniger Kieselsäure abgeben und sich dichter brennen. Der Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel und einigermaassen dem Schwinden wirkt man entgegen durch reichlichen Zusatz von altem Glashafenbruch oder ge-Die Häfen aus den fetten Thonen aber erweichen branntem Thon. in sehr heissen Oefen und das Gewicht der Glasmasse drückt sie dann auseinander.

H. Sackur<sup>1</sup>) beschreibt eine neue Einrichtung der Darröfen an einem Weissglasofen. Von wie grosser Wichtigkeit auch die Einrichtung der Trockenöfen für die Dauer der Schmelze und für den Holzverbrauch ist, so findet man doch Construktionen, die meistens mehr oder weniger mangelhaft, mitunter ganz irrationell sind. Die beste Lage der Darröfen ist die über den Aschöfen, wobei die Flamme dem natürlichen Zuge folgt und daher mit ihrer ganzen Heizkraft zur vollen Geltung kommt. Diese Einrichtung hat indess den Uebelstand,

<sup>1)</sup> H. Sackur, Dingl. Journ. CLAVII p. 281; Polyt. Centralbl. 1863 p. 596.

dass jedes Stück Holz auf eine sehr hohe Leiter hinauf geschafft und wieder herunter geholt werden muss.

Eine höchst unzweckmässige Anordnung der Darröfen traf der Verf. auf dem Hüttenwerke an, auf welchem die nachstehende Verbesserung der Darröfen vorgenommen wurde. Die Flamme schlug aus dem Aschofen in einen langen engen Kanal hinein, und die Darröfen waren je zwei neben einander zu beiden Seiten des Kanals angelegt. so dass der Kanal von den Hinterwänden der Darröfen eingeschlossen wurde. Dieselben waren iede durch eine eiserne Thür verschlossen, und für die sich entwickelnden Wasserdämpfe, sowie für den Rauch kein besonderer Abzug vorhanden. Die Trocknung des Holzes war in Folge dessen so unvollkommen, dass unter jedem Darrofen eine besondere Schure angebracht werden musste, welche mit Torf geheizt wurde und deren Flamme direkt in die Trockenöfen hinein schlug. Sehr gut bewährt hat sich die im Folgenden zu beschreibende Einrichtung, wobei darauf hingezielt wurde, durch gesteigerten Luftzug die Wasserdämpfe und den Rauch hinweg zu schaffen und die Bildung immer neuer Dämpfe zu beschleunigen.

Zu dem Ende wurden drei Darröfen neben einander gebaut mit 2 Fuss starken Zwischenwänden, so dass die Breitenausdehnung dieses Baues die Breite des Aschofens überragte. In den Zwischenwänden waren drei Kanäle angebracht, von denen jeder in einen der Darröfen einmündete. Die oberen Mündungen der Kanäle waren durch einen zweiarmigen eisernen Kasten verbunden, wobei auf jeder Zwischenwand ein Arm aufsass. Auf den Kasten war ein eiserner Schornstein von 1 Fuss Durchmesser und in der Höhe von circa 60 Fuss aufgestellt. Damit der Schornstein nicht Luft durch die Thüren jage, war ein möglichst luftdichter Verschluss dadurch hergestellt, dass in die Wände Rahmen, aus Stabeisen gefertigt, eingelassen wurden, in denen sich eiserne, durch Gegengewichte balancirte Thüren an eisernen Ketten auf und ab schieben liessen. Die Ketten bewegten sich in kleinen Rädern, welche in einem gemeinschaftlichen hölzernen Galgen eingelassen waren.

Diese Einrichtung hatte jedoch einen Uebelstand, der nicht unerwähnt bleiben darf. Der Rauch, welcher sich aus dem Holz entwickelte, setzte in den Kanälen und in dem Schornstein den Theer ab, so dass dieselben innen wie mit einer schwarzen Kruste überzogen waren. Kamen nun zufällig die Späne und Rindenstückchen, welche sich auf dem Boden der Darröfen anhäuften, zum Brennen, so pflanzte sich die Flamme bis zum Schornstein fort; derselbe fing an roth zu glühen und warf mitunter ganze Stücke Russ aus, welche das umliegende Dach bedrohten. Um diesem Uebelstande zu entgehen, müsste man die Kanäle so anlegen, dass sie nicht am Boden des Darr-

Digitized by Google

ofens einmünden, und dass sie jederzeit vollständig gereinist werden Ausserdem müsste der Schornstein 20 Fuss hoch aufgemauert werden, bevor das eiserne Rohr aufgesetzt wird. Zu dem Zwecke müsste jeder Darrofen ein doppeltes Gewölbe erhalten, so jedoch, dass das untere Gewölbe nicht ganz bis an die Vorderwand reicht. Die so gebildeten Zwischenräume müssten in einen gemeinsamen, hinter den Darröfen der ganzen Breite nach querliegenden Kanal einmünden, welcher einerseits auf den Hinterwänden der Darröfen, andererseits auf den im Original enthaltenen Zeichnungen mit X bezeichneten Mauern ruht, und in der Mitte über diesen Kanal könnte der Schornstein aufgerichtet werden. Dann würden natürlich die mit e bezeichneten Kanäle, sowie der eiserne Kasten ganz wegfallen. Um das Einschlagen der Flamme aus dem Calcinirofen in die Trockenöfen zu verhüten, könnte man sich des Mittels bedienen, dass man vor die Oeffnungen Thonrahmen setzt, in welche Eisendrahtgitter eingelassen sind, die erneuert werden können, sobald sie durchgebrannt sind.

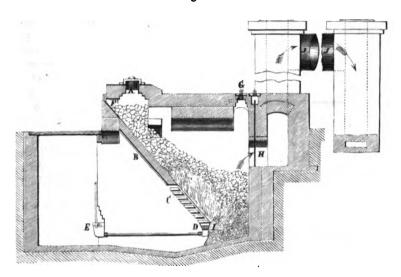
Der Siemens'sche Regeneratorofen, über welchen seit einigen Jahren so viel pro und contra 1) geschrieben wird, ist in der Nähe von Birmingham auf mehreren Glaswerken eingeführt und hat sich für gewöhnliches bleifreies Glas, so wie für Kronglas und Tafelglas trefflich bewährt. Bei der Wichtigkeit, die somit dieser Ofen für die Glasfabrikation bereits erlangt hat, theilen wir im Auszuge eine Arbeit von Heeren?) mit, die im Wesentlichen der Schrift von Siemens<sup>3</sup>) entnommen ist. Der Generator ist in Fig. 40 im Längendurchschnitt, in Fig. 41 in der Vorderansicht und einem Querdurchschnitt und in Fig. 42 in einem zweiten Querdurchschnitt durch die Hinterseite abgebildet. Er ist von dem Ofen, in welchem die Hitze entwickelt werden soll, völlig getrennt, und kann sich in weiter. vielleicht hundert und mehr Fuss Entfernung von ihm befinden, wobei dann die Gase durch das weite Rohr J nach dem Ofen hin geleitet werden. Das Brennmaterial wird in Zeiträumen von 6 bis 8 Stunden durch die dicht verschliessbaren Oeffnungen A aufgegeben und rutscht nach und nach auf der schrägen Fläche B, die mit dem Horizont einen Winkel von 45 bis 600 (je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials) bildet, herab, um weiter unten auf den Treppenrost C zu gelangen, wo durch den Zutritt der Luft die Gasbildung erfolgt. Am untern

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 354 u. 732; 1863 p. 423. C. Schinz — Jahresbericht 1862 p. 354 — verwirft den Ofen vollständig, hierauf vertheidigt H. Boetius (Dingl. Journ. CLXVII p. 283) den Ofen, worauf Schinz (ibid. p. 439) replicirt.

<sup>2)</sup> Heeren, Hannov. Mittheil. 1863, Heft 1; Polyt. Centralbl. 1864 p. 247.

<sup>3)</sup> Siemens, On a regenerative furnace, Birmingham 1862.

Fig. 40.



Ende des Rostes befindet sich ein bedeckter Wassertrog D, der von einer Cisterne E aus durch ein Rohr mit Wasser gespeist wird. Um in E und D das Wasser auf unveränderlichem Niveau zu erhalten, wird

Fig. 41.

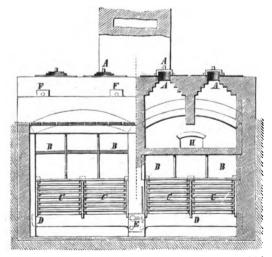
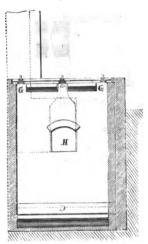


Fig. 42.



der Zufluss des Wassers zu E durch einen Schwimmer regulirt. Die grosse Oeffnung unter dem Wassertrog ist nothwendig, um grössere zusammengeschmolzene Schlackenmassen heraus ziehen zu können. Die beiden kleinen Oeffnungen FF an der Vorderseite und GG an der Hinterseite des Ofens dienen dazu, um von Zeit zu Zeit mit einer Eisenstange, wenn nöthig, die Brennstoffschichten etwas aufzurühren. Jeder Generator besitzt eine solche Grösse, dass er etwa 10 Tonnen (200 Centner) Brennstoff aufnehmen kann, welcher sich im schwach glühenden Zustande befindet, und wovon täglich etwa zwei Tonnen in brennbares Gas übergehen. das durch die Oeffnung H zum Kanal gelangt.

Nach Ansicht der Erfinder soll sich die Gasbildung im Generator folgendermaassen vollziehen: Indem der Brennstoff langsam auf der Platte B niedergeht, erhitzt er sich und entwickelt, wie in einer Glasretorte, seine flüchtigen Theile im Zustande von Kohlenwasserstoffgasen, Wasser, Ammoniak und etwas Kohlensäure. Es bleiben etwa 60 bis 70 Proc. kohliger Substanz, welche durch den schwachen Luftstrom, der durch den Rost eindringt, ebenfalls vergaset werden, indem unmittelbar über dem Rost eine regelmässige Verbrennung stattfindet und die dabei entwickelte Kohlensäure, während sie durch eine 3 bis 4 Fuss dicke Lage glübender Kohle hindurch geht, Kohlenstoff aufnimmt und sich in Kohlenoxyd verwandelt, das mit den anderen Gasen nach dem Ofen geleitet wird. Da die atmosphärische Luft zu vier Fünftheilen aus Stickstoff und zu einem Fünftheil aus Sauerstoffgas besteht, so kommen auf jeden Kubikfuss Kohlenoxydgas 2 Kubikfuss unverbrennliches Stickstoffgas, dessen Gegenwart die Heizkrast des andern Gases bedeutend beeinträchtigen muss. Nun aber wird, nach Ansicht der Erfinder, nicht die ganze vorhandene Kohle auf so unvortheilhafte Weise vergaset, sondern der aus dem Wassertrog sich entwickelnde Wasserdampf, indem er durch eine 3 bis 4 Fuss dicke Schicht glühender Kohle streicht, wird dadurch in ein Gemisch von ziemlich gleichen Raumtheilen Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas nebst einer veränderlichen kleinen Menge Kohlensäuregas zerlegt, und jeder Kubikfuss Wasserdampf liefert eben so viel brennbares Gas als 5 Kubikfuss atmosphärischer Luft; aber der eine dieser Vorgänge steht zu dem andern in einem gewissen nothwendigen Zusammenhange, sofern der Durchgang von Luft durch die Masse in Folge der stattfindenden Verbrennung Wärme erzeugt, wogegen die Bildung des Wassergases und der Kohlenwasserstoffe umgekehrt Wärme consumirt. Die Dampfbildung in dem Wassertrog richtet sich nach der obwaltenden Hitze und regulirt sich daher selbst, denn bei zunehmender Hitze verstärkt sich auch die Dampfbildung, wodurch wieder die Hitze herab gedrückt wird. Die ganze Gasentwickelung steht demnach, trotz des Wasserdampfes, mit der Menge der zutretenden atmosphärischen Luft in Proportion; und da nun endlich diese Menge ihrerseits wieder der Menge des Gases entspricht, welche vom Generator nach dem Ofen abströmt, so folgt, dass die Gasbildung im Generator ganz und gar gleichen Schritt hält mit dem Verbrauch des Gases im Ofen.

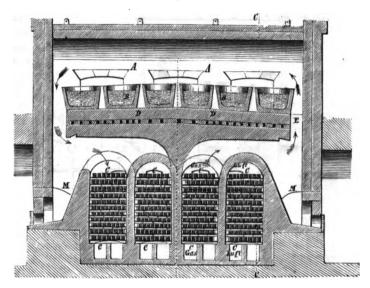
Man kann mit der Gaserzengung selbst 12 Stunden lang einhalten, ohne das Verlöschen des Feuers befürchten zu müssen, weil eine so grosse Menge glühender Substanz sehr lange Feuer hält, so dass beim Wiederbeginn der Arbeit auch sofort wieder die Gasbildung in vollen Gang kommt; gleichwohl ist es besser, und namentlich das Gas selbst von gleichmässiger Beschaffenheit, wenn Unterbrechungen nicht eintreten, der Generator also ununterbrochen im Gang gehalten werden kann. Gewöhnlich sind zwei oder noch mehrere Generatoren vorhanden und gleichzeitig in Wirksamkeit. Sollte wegen Reparaturen ein einzelner derselben ausser Thätigkeit kommen, so wird der Abzugskanal H, wie aus Fig. 40 ersichtlich, durch einen Schieber geschlossen.

Ein wichtiger Punkt liegt darin, dass das in der Hauptleitung enthaltene Gas sich unter einem etwas höheren Druck als dem der umgebenden Atmosphäre befinde, weil so grosse Röhrenleitungen gar leicht Undichtigkeiten enthalten, durch welche Luft eindringen, eine vorzeitige Verbrennung des Gases bedingen und die Heizkraft beeinträchtigen würde. Ein hoher Schornstein zur Erzeugung des Zuges ist daher bei den Gasregeneratoröfen nicht empfehlenswerth, und es wird von den Erfindern ein anderes Mittel zur Erregung des Zuges in Anwendung gebracht. Die Gase, so wie sie die Generatoren verlassen, haben eine Temperatur von 150 bis 2000 C., welche jedenfalls aufgeopfert werden muss und auch kann, da es für das Resultat ziemlich gleichgültig ist (nach Behauptung der Erfinder), bei welcher Temperatur das Gas in die Regeneratoren tritt, indem die schliessliche Temperatur jedenfalls der des Ofenraumes, die etwa 14000 C. beträgt, ganz nahe kommt. Deshalb kann man die anfängliche Wärme des Gases dazu benutzen, um in der Gasleitung den, wie erwähnt, wünschenswerthen schwachen Ueberdruck hervorzubringen, indem man die Leitung etwa 20 Fuss aufsteigen, dann vielleicht 100 Fuss horizontal fortlaufen, und schliesslich wieder herabgehen lässt. Indem das Gas in dem horizontalen Rohr um etwa 55 bis 90° abkühlt, wird es um 15 bis 20 Proc. schwerer, so dass die absteigende Gassäule dieses überwiegenden Gewichtes wegen herab sinkt und dadurch die Bewegung der ganzen Gassäule hervorruft.

Referent muss zur näheren Frläuterung dieses für die neue Erfindung wesentlich wichtigen Zugverhältnisses darauf aufmerksam machen, dass es sich mit dem Zug des Regeneratorofens ganz anders verhält, als mit dem eines gewöhnlichen Schornsteines. teren befindet sich die Luftsäule unter schwächerem Druck als dem äusseren, so dass, wenn man eine Oeffnung im Schornsteine anbringt. die Luft von aussen hinein, keineswegs die innere Luft heraus tritt. Dies rührt daher, dass die heisse Luft im Schornstein ihrer Leichtigkeit wegen aufzusteigen strebt, an der Bewegung aber durch den unteren Verschluss des Schornsteins gehindert wird; es ist hier, wie wenn man einen aufwärts strebenden Luftballon an einem Seil zurück zu halten sucht, wobei er ziehend das Seil anspannt. Ganz anders würde sich die Sache gestalten, wenn man einen mit heisser Luft gefüllten Schornstein oben verschliessen wollte. Hier würde die Steigkraft der warmen Luftsäule, durch den oberen Verschluss am Aufsteigen verhindert, einen Druck veranlassen, und, wenn eine Oeffnung in der Seitenwand entstände, ein Austreten nach aussen bewirken; der Fall würde dem zu vergleichen sein, wenn man einen Luftballon durch einen Druck von oben am Aufsteigen hindern wollte, wo sich dann eine drückende (nicht ziehende) Kraft zu erkennen giebt. Bei den Siemens'schen Regeneratoröfen muss offenbar der letztere Fall vorhanden sein, d. h. der Verschluss oder doch die engste Stelle des Kanals muss am Ende, also durch die mit Steinen gefüllten Regeneratoren gegeben sein, so dass die Zwischenräume des Brennmaterials im Generator die Luft leichter ein-, als die Zwischenräume der Steine im Regenerator sie wieder ausströmen lassen. Es entsteht also eine Stagnation der heissen Luft in der Leitung und dadurch der beabsichtigte Druck. Die Wichtigkeit dieser Anordnung für die Zwecke der Regeneratoröfen tritt noch deutlicher hervor, wenn wir bedenken, dass die meisten Oefen, namentlich Glas- und Puddelöfen, Arbeitsöffnungen enthalten, durch welche bei Anwendung eines hohen Schornsteins als Zugvermittler beständig kalte Luft in Menge in den Ofen treten und, anderer Nachtheile gar nicht zu gedenken, die Hitze im Ofen bedeutend herabdrücken würde, welcher Uebelstand bei der Siemens'schen Anordnung so völlig vermieden wird, dass vielmehr die Flamme Neigung hat, zu den Arbeitsöffnungen heraus zu schlagen.

Die Einrichtung eines möglichst vollkommen construirten Glasofens zur Spiegelglasfabrikation, wie ein solcher in dem Glaswerke zu St. Helens ausgeführt ist, zeigt Fig. 43 in einem Längendurchschnitt, Fig. 44 im Querdurchschnitt und Fig. 45 in zwei



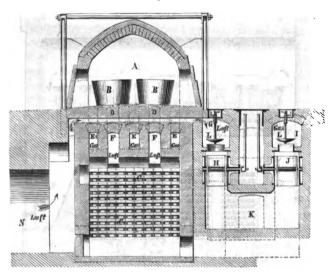


horizontalen Durchschnitten rechts unter und links über den Bänken. Fig. 46, 47 und 48 zeigen die Lage und speciellere Einrichtung der verschiedenen Kanäle und Register.

Der Glasofen A enthält 12 Häfen B, welche, wenn das Glas auf die Giesstafel ausgegossen werden soll, durch die entsprechenden Oeffnungen in der Ofenkappe ausgezogen werden. Unter den Bänken, auf welchen die Häfen stehen, befinden sich die vier Regeneratoren CC, gemauerte Räume in der schon angegebenen Art mit feuerfesten Steinen gefüllt, die unten auf einem rostartig durchbrochenen Gewölbe aufliegen und oben von einer Mauer überwölbt sind, welche die Bänke trägt. Je zwei Regeneratoren gehören zusammen, und zwar communiciren die beiden zur Linken mit der linken Seite des Glasofens, die anderen mit der rechten Seite derselben, wie man aus Fig. 43 deutlich ersieht. Die Bänke D von feuerfesten Steinen enthalten eine Anzahl durchlaufender Züge, die in Fig. 48 und 47 schwarz angedeutet sind, durch welche die kalte Lust strömt, die nachber in den Regeneratoren weiter erhitzt werden soll, wie man am besten aus Fig. 44 erkennt, wo der Luftzug durch Pfeile angedeutet ist. Hierdurch wird das

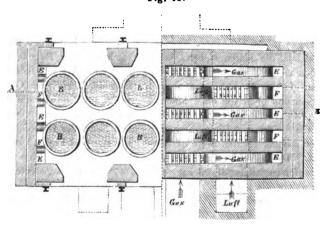
Mauerwerk der Bänke verhältnissmässig kühl erhalten, so dass kein geschmolzenes Glas durch etwaige Risse im Mauerwerk in die Regene-





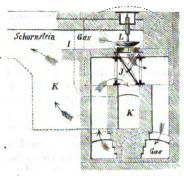
ratoren gelangen kann; alles auf den Herd gelangende geschmolzene Glas fliesst vielmehr durch die Oeffnungen E in die Räume M herab,

Fig. 45.



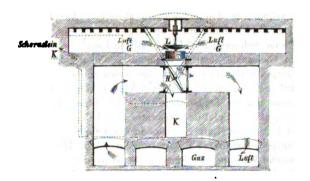
von wo man es leicht entfernt. Durch den weiten Kanal N (Fig. 44) der die Luft zuführt, ist zugleich ein Zugang zu den Regeneratoren geboten. Eintritt des Gases in Schmelzofen erfolgt an jedem der beiden Enden durch drei Oeffnungen E (Fig. 44 und 45), jener der Luft durch die dazwischen liegenden Oeffnungen P, so dass Gas und Luft bis zum Eintritt in den Ofenraum getrennt sind, dann aber



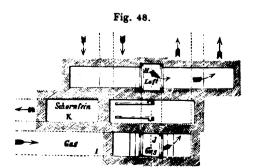


auch sich sogleich mischen und eine intensive und gleichförmige Flamme bilden.

Fig. 47.



Wir kommen nun zu der Führung des Luft- und Gaszuges. Die Luft gelangt, wie schon erwähnt, durch die Züge innerhalb der Bänke in den grossen Kanal G (Fig. 47 und 43) und tritt von da durch die untere Oeffnung,

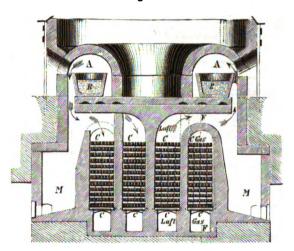


die durch ein Ventil L nach Belieben verkleinert werden kann. in den darunter befindlichen Luftkanal, der zu den beiden Luftregeneratoren führt. Das unter der Oeffnung befindliche Register H leitet in der jetzigen Stellung, wie durch Pfeile angedeutet ist, die Luft nach dem zur Rechten befindlichen Regenerator, um darin erhitzt zu werden und so in den Ofen zu treten. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Gasleitung (Fig. 46), welche das durch J einströmende Gas mittelst der Register J nach dem rechten Gasregenerator Während solchergestalt die beiden zur rechten Hand befindlichen Regeneratoren die durchpassirende Luft und (resp.) Gas erhitzen. und die in ihnen angesammelte Wärme an dieselben abgeben, werden die beiden Regeneratoren zur Linken wieder erhitzt, indem man die abziehende Flamme des Ofens hindurch leitet, welcher Zweck durch dieselben Register erreicht wird. K ist nämlich ein zum Schornstein führender Kanal, der, wie man aus Fig. 46 und 47 leicht ersieht, bei der vorhandenen Stellung des Registers die beiden linken Regeneratoren mit dem Schornstein in Communication bringt, so dass die durch die Oeffnungen E und F abziehende Flamme rückwärts durch die linken Regeneratoren geht und dann, wie die Pfeile linker Hand in Fig. 46 und 47 zeigen, in den Schornstein abzieht. Aus Fig. 48, einem horizontalen Durchschnitt durch die Register, und Fig. 44 ersieht man, wie der zum Schornstein führende Abzugskanal zwischen dem Luftund dem Gaskanale liegt. Wenn nun die zur Linken liegenden Regeneratoren hinlänglich erhitzt, die beiden anderen aber hinreichend abgekühlt sind, was gewöhnlich nach Verlauf einer Stunde eintritt, so braucht man nur die beiden Register in die entgegengesetzte Stellung zu bringen, um das Spiel des Apparates umzukehren.

Der Zutritt von Luft und Gas in den Ofen wird durch die stellbaren Ventile L regulirt, so dass man nicht nur die Hitze, sondern auch die chemische Wirkung der Flamme — ob oxydirend oder reducirend - in der Hand hat, da bei überschüssiger Luft eine oxydirende, bei überschüssigem Gas dagegen eine reducirende Wirkung der Flamme resultirt, eine offenbar höchst wichtige Eigenschaft der Siemens'schen Oefen, wodurch sie namentlich zu verschiedenen metallurgischen Zwecken, z. B. bei der Bleigewinnung in Flammöfen, wo man abwechselnd oxydirenden und reducirenden Feuers bedarf, sich vorzüglich eignen müssen. Dass diese Oefen eines Schornsteins eigentlich nicht bedürfen, ist schon früher gezeigt. Wenn man aber nichtsdestoweniger ihnen zur Abführung der Verbrennungsprodukte einen solchen giebt, so muss er jedenfalls mit einer Klappe am oberen Ende versehen sein, die man von unten schliessen kann, um das Eindringen von Luft in den Ofen durch die Arbeitsöffnungen zu vermeiden. Die Anordnung der Theile eines solchen Ofens kann übrigens je nach localen Umständen vielfach abgeändert werden; so werden die Regeneratoren zuweilen nicht unter, sondern neben dem Ofen aufgestellt, jedenfalls aber müssen sie niedriger stehen als der Ofen, damit die heissen Gase und die Luft ihrer natürlichen Tendenz entsprechend aufsteigen können.

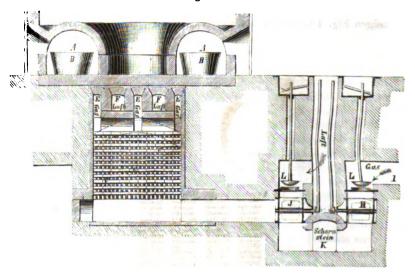
Einen anderen Glasofen, nämlich einen runden Flint glasofen, zeigen Fig. 49, 50 und 51, von welchen die ersteren einen vertikalen





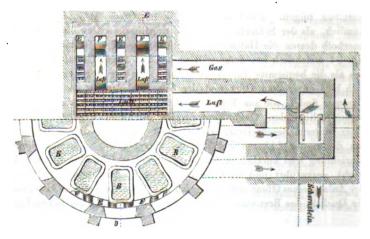
Querschnitt nach D und F der Fig. 51, die zweite einen solchen in der Ebene F der Fig. 51, die letztere einen horizontalen Durchschnitt desselben zeigen. Die Construktion dieses Ofens ist insofern eigenthümlich, als der Schmelzraum A ein ringförmiges Gewölbe darstellt, innerhalb dessen die Häfen von länglich-viereckiger Gestalt, wie aus Fig. 51 ersichtlich ist, aufgestellt sind. Die runde Gestalt empfiehlt sich als die bequemste für die Arbeiter. Die vier Regeneratoren sind auch hier unter dem Ofen und der Ein - und Austritt der Gase und Flammen findet, wie aus Fig. 49 ersichtlich ist, durch die einander gegenüberliegenden Oeffnungen in der Richtung der Pfeile statt. Einer weiteren Beschreibung wird es nicht bedürfen, da die Buchstaben denen der früheren Zeichnungen entsprechen. Glasöfen dieser Einrichtung sind kürzlich in Namur (Belgien) und Montluçon (Frankreich) ausgeführt und noch mehrere sind in Ausführung begriffen. Bei Anlage eines Ofens muss natürlich auf den erforderlichen Hitzgrad, die Qualität des Brennmaterials und die besondere Art des bezweckten Processes Rücksicht genommen werden; so bedingt der erforderliche Hitzgrad die Grösse der Regeneratoren. Den Gasregeneratoren ist

Fig. 50.



reichlich so grosser Rauminhalt zu geben, wie den Luftgeneratoren, ja zuweilen selbst ein grösserer. Man sollte dies auf den ersten Blick

Fig. 51.



nicht erwarten, doch ist es in der That so, lässt sich auch durch theoretische Berechnung nachweisen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man in mit Steinkohlen betriebenen Regeneratoröfen selbst bleihaltiges Glas in offenen Töpfen schmelzen kann, ohne eine Reduktion von Blei durch Rauch befürchten zu müssen; nur bei der feinsten Sorte Flintglas hat es sich doch als rathsam gezeigt, in geschlossenen Töpfen zu schmelzen. Bei allen anderen Glassorten bedient man sich offener Töpfe. In allen Zweigen der Glasfabrikation ist übrigens die Ersparung an Brennmaterial von weit geringerer Wichtigkeit, als die wesentliche Verbesserung des Glases in Farbe und allen anderen Eigenschaften, welche Verbesserung hauptsächlich der reinen staub- und aschefreien Flamme, sowie der hohen Schmelzhitze, die man leicht und sicher in allen Theilen des Schmelzraumes unterhalten kann, zuzuschreiben ist.

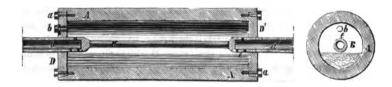
Der Verf. führt am Schlusse seiner Abhandlung Urtheile der englischen Glasfabrikanten Chance und Lloyd über den Generatorofen an, welche auf das Günstigste lauten.

Despret1) liess sich eine Walze für Spiegelglas (für Frankreich) patentiren. Beim Walzen des ausgegossenen Spiegelglases wird durch die Erhitzung der Walze eine unregelmässige Ausdehnung und somit eine gewisse Biegung derselben bewirkt; die Folge davon ist, dass das Glas in der Mitte dünner wird als am Rande, wo die Walze auf den Leisten ruht, und daher nicht allein ein Materialverlust, sondern auch eine Vermehrung der Schleifarbeit verursacht Der Patentträger hat daher in der Spiegelfabrik der Compagnie de Floreffe eine hohle Walze angewendet. Diese hohle Walze ist an beiden Seiten durch Metallscheiben geschlossen und enthält in ihrem Innern eine an den Enden hohle und an beiden Seiten vorspringende In die Höhlung der Walze kann durch eine Oeffnung, welche mittelst einer Schraube dicht zu verschliessen ist, Wasser gefüllt werden. Wenn dieses sich erhitzt, so tritt der Dampf durch Oeffnungen im hohlen Theile der Welle aus. Diese Einrichtung ist aus dem Längen- und Querdurchschnitt der Walze (Fig. 52 und 53) leicht verständlich. Der Körper A der Walze ist aus Eisen gegossen und der hohle Raum durch die Platten D,D' mit den Schrauben a geschlossen; die Oeffnung b dient zum Einfüllen des Wassers. Die Welle B ist bei d,d' hohl und hier mit einigen kleinen Löchern c versehen. Wenn die Walze einige Zeit gearbeitet hat, so entweicht Dampf aus dem Innern; das Wasser wird von Zeit zu Zeit erneuert und so die Tem-

<sup>1)</sup> Despret, Génie industriel, 1863 Juillet p. 27; Dingl. Journ. CLXIX p. 424; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1492.

peratur der Walze stets so niedrig gehalten, dass die oben angedeuteten Unregelmässigkeiten nicht entstehen können.

Fig. 52 and 53.



Collignon<sup>1</sup>) construirte eine verbesserte Zange für Glashütten, welche für das Formen der Flaschenhälse bestimmt ist. Man sehe die Abhandlung.

#### Literatur.

- P. Flamm, Le Verrier au XIX<sup>e</sup> siècle, Paris 1863, Lacroix.
   Vorliegendes Werk, von einem Praktiker für Praktiker geschrieben, verdient auch die Beachtung der deutschen Fabrikanten.
- Fr. Schmitt, Die Glaswaaren auf der Londoner Ausstellung 1862; Oesterreich. Bericht, redigirt von Arenstein; Wien 1863 p. 649—661.
- F. Wisthoff und v. Minutoli, Die Glaswaaren auf der Londoner Ausstellung 1862; Amtl. Bericht über die Ausstellung; Berlin 1863 Bd. II p. 51—157.

#### B. Keramik.

Nach neueren Versuchen über die Feuerbeständigkeit der Thone<sup>2</sup>) sind nach G. Bischof<sup>3</sup>) basische Thonsilikate entschieden strengflüssiger, als saure; das Monosilikat ist feuerbeständiger als das Bi- und Trisilikat. Chemisch reine Thonerde ist weniger strengflüssig, als chemisch reine Kieselerde, dagegen die natürliche reine

<sup>1)</sup> Collignon, Génie industriel, 1863 Janvier p. 27; Dingl. Journ. CLXVIII p. 15; Polyt. Centralbl. 1863 p. 654.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 304.

<sup>3)</sup> G. Bischof, Dingl. Journ. CLXIX p. 41 u. 353; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 439.

Thonerde strengflüssiger, als die natürliche Kieselerde. Die Schmelzbarkeit beider liegt über der selbst in unsern heissesten Schmelzöfen herrschenden höchsten Temperatur, während dagegen Bi- und Trisilikate der Thonerde, selbst schon die Monosilikate in Schweissöfen, Gussstahlöfen und Hohöfen schmelzen; basische Thonsilikate nicht. Von zwei oder mehreren in der Zusammensetzung ähnlichen Thonen ist derjenige der strengflüssigere, welcher am thonerdehaltigsten ist, am wenigsten Sand mechanisch beigemengt und mehr Wasser enthält. Während Fresenius!) fünf nahe bei einander vorkommende Thone aus dem Nassauischen für neutrale Silikate hält, so sind dieselben nach Brogniart und Malaguti, so wie nach Bisch of basische Verbindungen, nämlich 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>3</sub> + 6 HO, nach Forch hammer 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>2</sub> + 6 HO.

Aus weiteren umfassenden Untersuchungen des Verf. 2) lassen sich als Hauptresultate hervorheben: Das Wesen der Feuerbeständigkeit der Thone besteht in deren Thonerdegehalt. Einzig diese Beantwortung der gestellten Aufgabe ergiebt sich nothwendig, wenn wir uns, von dem bisherigen, vornehmlich relativen, oder einem gar einseitigen Standpunkte absehend, auf einen mehr absoluten und allgemeinen stellen. Ist z. B. die Behauptung, dass durch Kieselsäurezusatz die Strengflüssigkeit eines Thones zu erhöhen sei, eine nicht unrichtige, so hat sie doch nur eine durchaus relative Giltigkeit, d. h. nur für so lange ist sie geltend, als der Beurtheilende keinen wesentlich höheren Hitzegrad als Gussstahlschmelzhitze anwendet. leuchtend ist, dass für die Praxis und deren Zwecke in vielen Fällen dieser relative Standpunkt genügt, wozu häufig noch ökonomische, lokale oder gewisse technisch-praktische Verhältnisse als bestimmend kommen, und daher andere Fragen maassgebend sind. Die technischpraktische Frage, wie verhalten sich die basischen Thonsilikate im Gegensatze zu den neutralen und den sauren, zu anderen Flüssen, ist gleichfalls, wie wichtig sie auch ist, eine relative. Modificiren ferner die sogenannten flussbildenden Bestandtheile etc. die Güte eines feuerfesten Thones, so sind sie nur in beschränkter Weise entscheidend. Fragt man dagegen absolut und abgesehen von nur relativen Beschränkungen, welches Thonsilikat hält den höchsten und andauerndsten Hitzegrad aus ohne zu schmelzen, so ist positiv zu antworten: dasjenige, welches den grössten Thonerdegehalt hat. So ist das basische

<sup>1)</sup> Fresenius, Jahrbuch des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau 1852 p. 145; Journ. für prakt. Chemie LVII p. 65; Pharm. Centralbl. 1852 p. 954.

<sup>2)</sup> Dingl. Journ. CLXIX p. 455; CLXX p 43; Journ. f. prakt. Chemie XCI p. 19.

Thonsilikat strengflüssiger als das neutrale (einfache), und das saure ist leichtflüssiger als das neutrale.

Mène 1) macht Mittheilung über feuerfeste Backsteine. Dieselben müssen 18 bis 20 Proc. Thonerde enthalten, 2,3 bis 2,4 spec. Gew. haben, durch Behandlung des Thones mit Salzsäure von Eisen, Kalk und Alkalien befreit werden, und Kieselerde in Form kleiner Quarzstücke enthalten, wo dann nicht so leicht bei Anwesenheit von Unreinigkeiten eine Verglasung vorkommt, als bei feinem Aggregatzustand. Beim sogenannten Faulen des Thones findet keine Zersetzung organischer Substanzen statt, sondern einzelne Theile der Thonmasse, welche noch nicht mit Wasser gesättigt sind, nehmen dabei noch Wasser auf, wodurch eine gleichmässigere Plasticität hergestellt wird. C. Bischof<sup>2</sup>) unterwirft die Arbeit Mène's einer scharfen Kritik. Scheurer-Kestner<sup>3</sup>) giebt eine übersichtliche Darstellung der Arbeiten von Mène u. A. über den feuerfesten Thon.

C. Bischof<sup>4</sup>) untersuchte feuerfeste schwedische Thone nach seiner Methode<sup>5</sup>). Die Thone bei dem Dorfe Högenäs bei Helsingborg übertreffen theilweise den Stourbridge-Thon und sind dem besten schottischen Thone, dem Garnkirkthone, nahe gleich, andere Sorten stehen in der Mitte zwischen letzterem und den besten englischen Thonen. Bei den Versuchen zeigte sich, dass Platinschnitzel bei derselben hohen Temperatur in einem kohlenhaltigen Thontiegel leichter schmolzen, als in einem kohlenfreien Tiegel, wornach ein Kohlenplatin zu existiren scheint, welches leichtflüssiger, als reines Platin ist und unter dem Hammer zerspringt. Die Produkte aus den schwedischen Thonen finden einen bedeutenden Absatz in Schweden, Danemark und den Ostseeländern für Hohofengestelle, Stahl-, Puddel- und Schweissöfen etc.

A. H. C. Bachmann<sup>6</sup>) berichtet über die Ziegelmaschine der Gebr. Sachsenberg in Rosslau an der Elbe. Sie ist Fig. 54, 55 und 56 in Seitenansicht, Vorderansicht und Grundriss dargestellt und besteht im Wesentlichen aus zwei starken, in einem eisernen Gestelle schräg über einander gelegten, mit gleicher Geschwindig-

<sup>1)</sup> Mène, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1863 p. 134; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1243; Berg- u. hüttenm Zeit. 1863 p. 439.

<sup>2)</sup> C. Bischof, Dingl. Journ. CLXIX p. 46.

<sup>3)</sup> Scheurer-Kestner, Répert. de chim. appl. 1863 p. 264-272.

<sup>4)</sup> C. Bischof, Dingl. Journ. CLXVII p. 29; Berg- u hüttenm. Zeit. 1863 p. 256.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1861 p. 304.

<sup>6)</sup> Polyt. Centralbl. 1863 p. 1394; Civilingenieur IX p. 399; Dingl. Journ. CLXXI p. 266.

keit sich drehenden Walzen b b', welche ausserhalb des Gestelles durch Stirnräder c c' verbunden sind und durch die Riemenscheibend und ein starkes Rädervorgelege e f g h bewegt werden. Die Masse, welche



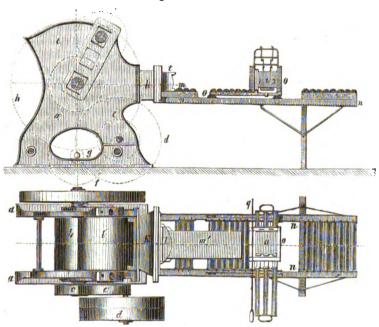
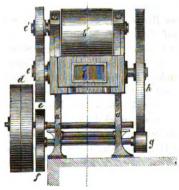


Fig. 56.



Wagner, Jahresber, IX.

in einem gewöhnlichen Thonschneider geknetet worden ist, wird von Walzen erfasst und in den an die Walzen dicht anschliessenden Kasten Von da wird sie in stark comprimirtem Zustande durch ein mit sorgfältig und sauber bearbeiteten Wandungen versehenes Mundstück l gepresst, dessen Querschnitt in Länge und Breite dem eines Ziegelsteins entspricht und aus welchem die Masse dann als ein forttauchender Thonstreifen m1 hervorquillt. Dieser Thonstreifen bewegt sich auf einer Anzahl Rollen m m vorwärts, um zu dem sinnreich ausgedachten Abschneideapparat, einem sich auf dem Gestelle n frei bewegenden Wagen o, zu gelangen, auf welchen sich der Thonstreifen bei seiner allmäligen Vorwärtsbewegung auflegt. Bei der leichten Beweglichkeit des Wagens wird dieser vom Thonstreifen mitgevommen; er hat also jederzeit dieselbe Geschwindigkeit, die der Thonstreifen hat, mag dieselbe eine grössere oder kleinere sein. Eine wesentliche Bedingung, um ohne Unterbrechung des Betriebes stets winkelrechte Abschnitte zu erhalten. Um die Steine abzutrennen, wird zuerst durch einen am Wagen o oben und unten sich führenden Rahmen q mit einem dünnen straff gespannten Stahldrahte ein Stuck u abgeschnitten, welches die Gesammtdicke von drei Ziegelsteinen zur Länge hat und auf einen zweiten sich horizontal schiebenden Rahmen zu liegen Dieser Rahmen wird darauf zwischen zwei am Wagen befestigten, genau parallel eingespannten Stahldrähten t t schnell bindurchgezogen und dadurch das Thonstück in drei einzelne Steine, 1. 2. 3. Fig. 54, zertrennt, die nunmehr zum Trocknen kommen. Wagen wird hierauf wieder gegen den Thonstreifen  $m^1$ , der inzwischen sich continuirlich fortbewegt hat, zurückgeschoben, und es erfolgt auf die oben beschriebene Weise ein neuer Abschnitt u. s. w. die frisch abgeschnittenen Steine in der Trockenscheune unbeschädigt von den Transportwagen nehmen zu können, ist auch hier eine sehr einfache und sinnreiche Vorrichtung getroffen.

Der Wagen besteht aus einem einfachen gusseisernen Gestelle, unter welchem vier Räder mit Spurkränzen für Schienenwege sich befinden. Oben auf dem Gussgestelle liegen zwölf kleine Bretchen, deren je drei die Gesammtdicken von drei Steinen zur Breite haben und die in gewissen Abständen auf dem Wagen befestigt sind; die Länge dieser Bretchen ist gleich der dreimaligen Länge des Steins, so dass neun Steine auf je drei Bretchen kommen, der ganze Wagen also 36 Steine fasst. Am Vorder- und Hinterwagen befindet sich ein Griff, der, wenn er gezogen wird, die Bretchen und die darauf stehenden Steine, wie bei einem Parallellineal, so weit aus einander stellt, dass man mit der Hand bequem zwischen die kurz vorher dicht stehenden Steine gelangen, einzelne abheben und zum Trocknen hinstellen kann.

Die Vortheile dieser Maschine sind folgende:

- 1) Die Ziegelpresse verarbeitet sowol fette als magere, so wie auch gemengte und mit Sand untermischte Ziegelerde. Durch den starken Walzendruck erfolgt die sorgfältige und innige Mischung der Ziegelerde, welche zur Erzielung dauerhafter, fester Ziegelsteine erfordert wird, was die Ansicht der Bruchfläche, die ein feines gleichmässiges Korn zeigt, und der reine Klang der gebrannten Steine bekundet. Dabei sind aber die Steine keineswegs spröde, sondern lassen sich trotz ihrer grossen Festigkeit mit einem scharfen Hammer, ohne zu zerspringen, beliebig behauen.
- 2) Die Einrichtung des eigenthümlichen und dabei höchst einfach construirten Abschneideapparates ermöglicht es, die vorzüglichsten Steine mit vollkommen scharfen Kanten und rechten Winkeln herzustellen, wie sie nur zu den elegantesten Rohbauten, bei denen man nicht minder grosse Solidität verlangt, beansprucht werden können. Die tadellose Glätte der Aussenflächen, verbunden mit der grössten Dichtigkeit, bedingt einen bedeutenden Widerstand gegen die Witterungseinflüsse, während die durch den Abschnitt erzielte Rauhheit der Lagerflächen eine bessere Verbindung mit der Mörtelmasse sichert. Diese letztere Eigenschaft der auf der in Rede stehenden Ziegelmaschine gefertigten Steine ist insofern besonders wichtig, als andere Maschinen gewöhnlich nicht alle Aussenseiten sauber liefern. so wichtig und von Einfluss auf die Quantität ist es, dass beim Abschnitt gar kein Abfall vorkommt, während andere Maschinen, z. B. die von Schlickeysen, bei jedem Abschnitt Abfall haben und daher stets mit Verlust arbeiten. Die Ziegelsteine aus der neuen Maschine sind im frisch gepressten Zustande bereits so consistent, dass sie sich, je nach dem aus der Erfahrung zu bestimmenden zulässigen Grade der Weichheit, direkt von der Maschine aus ohne Rüstungen drei- bis sechsfach übereinander in der Scheune aufstellen lassen, so dass auch die theuren Unterhaltungen der Ziegelbretter wegfallen. Durch einfaches Verschrauben irgend welches Mundstücks zu Gesimsund andern Faconsteinen, so wie zu Hohlziegeln und allen anderen möglichen Ziegelsteinsorten und Röhren, ist diese Maschine einer sehr vielseitigen Verwendbarkeit fähig.
- 3) Der Herstellungspreis der Ziegel ist, von der besseren Qualität derselben abgesehen, billiger als die Handarbeit, indem die Maschine in 10 Arbeitsstunden 12—15,000 Steine liefert. Die Bedienung besteht dabei ausser dem Maschinisten aus einem Mann, der die Maschine mit Ziegelerde beschickt, und zwei Knaben, die das Abschneiden derselben besorgen. Ausserdem gehören dazu Leute zum Aufkarren des Rohmaterials auf den Thonschneider und die zum Abfahren und Aufsetzen der fertigen Waare erforderliche Mannschaft.

4) Die Anlage- und Unterhaltungskosten sind verhältnissmässig gering, so dass auch auf kleineren Betrieb beschränkte Ziegeleien die Vortheile der Maschinenziegelei geniessen können, während andererseits diese Ziegelpressmaschine auch eine Verwendung im grössten Maassstabe gestattet und an vielen Orten für diesen Zweck zur Ausführung gebracht ist.

Zum Betriebe einer Ziegelmaschine ist im Allgemeinen eine Dampfkraft von 4 bis 5 Pferdestärken ausreichend, die dann auch noch einen Thonschneider zum Präpariren der Masse treiben kann. Am besten eignen sich jedoch bei kleinen Ziegeleianlagen Locomobilen von 6 bis 8 Pferdestärken, die für eine Maschine unter allen Umständen, selbst bei schwer zu verarbeitender Masse, ausreichend sind. Wenn es hierbei auf Billigkeit ankommt, kann das Gesäss des Thonschneiders aus Holz construirt und mit den nöthigen eisernen Betriebstheilen versehen werden, auf den meisten Anlagen fanden sich aber ganz aus Eisen gefertigte Thonschneider, die zwar theurer sind, aber im Betriebe sich viel dauerhafter zeigen.

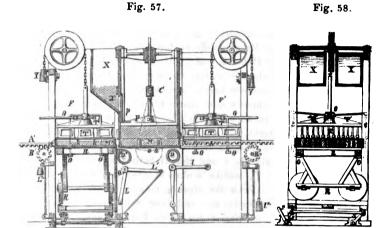
5) Die Ziegelpressmaschine ist so einfach als nur irgend möglich angeordnet, so dass die ungeübtesten Arbeiter damit umzugehen vermögen und in kurzer Zeit damit vertraut werden. Die Haupttheile daran sind stark construirt, dass sie auch den grössten beim Betriebe vorkommenden Anstrengungen den gehörigen Widerstand entgegensetzen.

Bailliet<sup>1</sup>) liess sich eine Maschine zum Formen der Ziegel (für Frankreich) patentiren. Der präparirte Lehm oder Thon wird mittelst eines Trichters in einen viereckigen Kasten eingetragen, und ein in diesem Kasten beweglicher Kolben drückt ihn in die Formen ein. Die Formen liegen in einem beweglichen Rahmen, der nach dem Eindrücken des Lehms sich zurückzieht und die geformten Steine auf einen Transportwagen ablegt. Letzterer wird auf einer Eisenbahn sogleich nach den Oefen geschoben. Ein beständig zustiessender Wasserstrahl hält die Formen und die übrigen arbeitenden Theile rein.

Fig. 57 (S. 421) zeigt den Längendurchschnitt und Fig. 58 (S. 421) den Querdurchschnitt dieser Maschine. Aus dem Trichter X, in welchen das gehörig vorbereitete Material eingetragen wird, gelangt dasselbe durch die Mündung x in den Kasten C. Dieser Kasten ist unten durch den die Formen bildenden Rahmen M geschlossen. Ausser dem Rahmen M ist noch ein zweiter, ganz gleicher Rahmen M' vorhanden, welcher mit dem ersten unmittelbar verbunden

<sup>1)</sup> Bailliet, Génie industriel, 1863 Janvier p. 20; Polyt. Centralbl. 1863 p. 432.

ist und durch die Zahnstange A und das Getriebe B gemeinschaftlich mit ihm bewegt wird. Zur Drehung des Getriebes B kann Handbetrieb



oder Elementarkraft dienen. Der Kolben P erhält eine geradlinige Bewegung und drückt dabei den Lehm in die Formen derart ein, dass die Steine mit einem Drucke fertig gebildet werden. Derselbe bewegt sich in dem Kasten zwischen Leitungen und ist überdies mit einer Platte p versehen, welche die Mündung des Trichters X verschliesst und das Nachrollen des Lehms, während der Druck gegeben wird, ver-Beim Aufsteigen des Kolbens macht die Platte p die Mündung wieder frei, so dass der Lehm ohne Zuthun des Arbeiters in den Kasten eintreten kann. Die Böden der Formen bestehen aus zwei einzelnen Theilen Q und Q', welche durch ein gemeinschaftliches Scharnier m unter einander verbunden sind und abwechselnd auf den metallenen Walzen D und D' aufruhen, um den Druck aufzunehmen. Zu beiden Seiten des Kastens C befinden sich Rahmen FF', welche zum Ausschieben der Ziegel aus den Formen dienen. Dieselben kommen abwechselnd in Thätigkeit und legen die Ziegel auf einen Wagen R ab, auf dem sie dann nach dem Ofen befördert werden.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: Ist der Kasten C mit Material hinreichend gefüllt und der Formrahmen M unmittelbar unter demselben befindlich, so setzt man den Kolben P durch Vermittelung einer Kurbel mit Kurbelstange oder einer unrunden Scheibe, die zwischen Friktionsrollen geht, in Bewegung. Ist der Druck vollendet, so rückt man die Zahnstange A nach vorn, wobei die Formrahmen M

und M' mitgenommen werden. Während dieser Bewegung fällt der Boden Q allmälig nieder, indem er sich um die Walze D umklappt. und wirkt dabei auf den Hebel l. den er zuletzt in eine vertikale Stellung versetzt; dadurch wird zugleich der Hebelarm l1 und das Gegengewicht 12, das auf die Hebung der Platte Q bei der nächsten Bewegung unterstützend wirkt, gehoben. Zugleich heben sich auf der anderen Seite der Maschine die analog liegenden Theile, nämlich die Platte Q' und die Hebel L und L', die ihrerseits bei dieser Hebung durch das Gegengewicht L2 unterstützt werden. Um die geformten Steine aus dem Formrahmen herauszudrücken, muss man nun zunächst den Wagen R unterschieben und ihn nicht nur bis unter den Formrahmen heben, sondern auch eine Zeit lang in dieser Lage fest halten. Zu diesem Zwecke dreht man den Hebel O so weit, dass die Haken o unter das Gestelle des Wagens R fassen, und hebt dann den letzteren vermittelst des Handgriffs s und der Hebelverbindung S. lässt man die Kolben T, welche senkrecht über den Oeffnungen des Formrahmens liegen, durch ihr eigenes Gewicht niederfallen. man jetzt die Haken o wieder aus und lässt den Wagen niedergehen, so werden die geformten Steine aus ihren Formen ausgestossen und auf den Wagen abgelegt. Letzterer wird dann nach dem Ofen gefah-Die Kolben T sitzen an einer gemeinschaftlichen Platte T: eine Feder r an der letzteren dient dazu, den Hebel O in seiner normalen Lage zu erhalten. Zum Heben der Kolben bedient man sich der Gegengewichte X. Durch einen beständig zufliessenden Wasserstrahl werden die Formen und Bodenplatten rein erhalten.

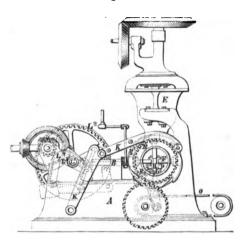
W. Longley<sup>1</sup>) (in Leeds) liess sich eine Ziegelformmaschine (für England) patentiren. Auf dieser Maschine werden die Ziegel aus nassem Material angefertigt und erlangen bei glatter Oberfläche grosse Festigkeit und enthalten weniger Feuchtigkeit als die mit der Hand oder auf anderen Maschinen gefertigten Ziegel. Fig. 59 zeigt die Seitenansicht, Fig. 60 eine Endansicht mit dem Längendurchschnitt des Cylinders, welcher die Formen enthält und dieselben unter einen Rumpf führt, welcher das Einfüllen des Materials besorgt, Fig. 61 den Querdurchschnitt des Formcylinders in seiner Verbindung mit dem Einfüllrumpf, und Fig. 62 den Mechanismus zur Bewegung des Cylinders, welcher so eingerichtet ist, dass die Formen während des Einfüllens und Austragens in Ruhe bleiben.

Auf dem Gestelle A der Maschine ruht in angemessenen Lagern der horizontale Cylinder B, welcher an beiden Enden offen ist und in der Mitte vier gleichmässig über den Umfang vertheilte Formen C ent-

<sup>1)</sup> W. Longley, London Journ. of arts, 1863, Aug. p. 82; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1270.

hält. Diese Formen werden durch Ausschnitte eines vorspringenden, an den Cylinder angegossenen Kranzes a gebildet, dessen Enden durch

Fig. 59.



die an den Cylinder angeschraubten Ringe b geschlossen sind. In abnlicher Weise sind zwischen den vier Formen vier geschlossene

Fig. 60.

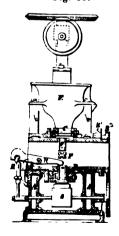
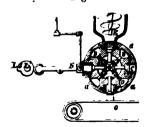
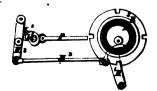


Fig. 61.



ig. 62.



Kammern angebracht, die den zur Erwärmung der Formen dienenden Dampf aufzunehmen bestimmt sind. Unmittelbar über dem Kranze a des Cylinders B liegt der Rumpf E mit seiner Bewegungsschraube, durch welche das Material in die dem Rumpfe dargebotenen Formen eingepresst wird. Die in den Formen beweglichen Kolben F, deren Stangen in das Innere des Cylinders B hinein ragen, haben die Bestimmung, die geformten Steine aus den Formen heraus zu drücken. Auch ist die Innenwand des Cylinders B mehrfach durchbohrt, um die Enden des kreuzförmig angelegten Dampfrohrsystems G (Fig. 61) aufzunehmen, durch welches aus einem in der Axenrichtung des Cylinders liegenden Rohr in die Kammern D Dampf eingeführt wird.

Damit die Formen nach einander unter den Rumpf treten, um mit frischem Material gefüllt zu werden, und dann wieder unter der Einwirkung eines Druckhebels H befähigt werden, die geformten Steine abzugeben, erhält der Cylinder B eine intermittirende Bewegung, welche auf folgende Weise hervorgebracht wird: An dem einen Ende des Cylinders B, und zwar ausserhalb des Gestelles A, ist ein eigenthumliches Rad B1 fest gekeilt, das als ein Sperrrad mit vier Zähnen betrachtet werden kann. Gegen den einen der Zähne legt sich ein Stift an dem Ende des gebogenen Armes K, welcher an einem um eine feste Axe drehbaren Hebel K' gelenkig besestigt ist. Damit die Bewegung dieses Sperrzeuges möglichst sanft ausfalle, steckt an dem genannten Stift des Armes K eine Rolle, welche auf der Nabe des Zahnrads B<sup>2</sup> läuft. Eine an der Innenfläche des Hebels K' befindliche Nuth nimmt die Warze einer Kurbel L auf, welche auf der Daumenwelle L1 steckt und mit dieser sich dreht. Ein auf derselben Daumenwelle befestigtes Rad L2 mit innerer Verzahnung greift in ein Getriebe M, das durch Vermittlung konischer Räder von einer Elementarkraft aus bewegt wird. Bei jeder Umdrehung der Daumenwelle L1 dreht der Arm K den Cylinder B um eine Vierteldrehung und legt darauf den an seinem Ende befindlichen Stift gegen einen neuen Sperrzahn an.

Diese Drehbewegung des Cylinders B geht vor sich, sobald das Material aus dem Rumpfe in die oberste Form C eingefüllt worden ist, und zu gleicher Zeit schabt ein Messer, das am Boden des Rumpfes liegt, das oben an der Form anhaftende Material ab. Nun legt sich die Form einem horizontalen Kolben N gegenüber, durch welchen das Material in die Form eingepresst wird. Die Stange dieses Kolbens N geht zwischen festen Führungen und trägt eine Rolle, welche durch Vermittelung eines belasteten Winkelhebels beständig gegen den Daumen  $L^3$  angedrückt wird. Der allmälig wachsende Durchmesser des Daumens  $L^3$  schiebt den Kolben N vorwärts und bewirkt dadurch, dass der letztere das in der Form enthaltene Material zusammen

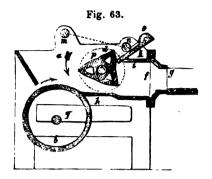
Hat sich der Daumen so weit gedreht, dass sein grösster Durchmesser mit der Rolle in Berührung kommt, so zieht unmittelbar darauf der Gegengewichtshebel den Kolben N aus der Form heraus. und es folgt nun die zweite Drehung des Cylinders B, durch welche der geformte Stein in eine solche Lage gebracht wird, dass er auf das endlose Lattentuch O abgelegt werden kann. Zu diesem Zweck dient ein Hebel H, welcher in einem am Gestelle befestigten, gebogenen Stellarm drehbar ist; derselbe drückt mit seinem hinteren Ende auf die Stange des Kolbens F, während das vordere Ende mittelst einer Rolle gegen einen am Hebel H1 befindlichen Evolventenbogen sich Dieser Hebel H1 ist durch eine Stange H2 mit dem Arme H3 verbunden, der durch den Daumen L3 eine schwingende Bewegung erhält. Das Auspressen der geformten Steine wird durch Erwärmen der Formen mittelst Dampf unterstützt, wie schon oben erwähnt wurde. Auch der Presskolben N, der zu diesem Zwecke hohl gemacht ist, wird mit Dampf gespeist, damit das Material sich leicht von den Wänden desselben ablöst. Der ausgepresste Stein wird auf ein endloses Lattentuch O abgelegt, welches seine Bewegung durch ein Getriebe an der einen Rolle des Tuches von dem Stirnrad B2 am Cylinder B erhält.

Endlich trägt noch der Cylinder B einen Ring  $B^3$ , in dessen Peripherie vier Kerben eingeschnitten sind, die gleiche Lage mit den vier Formen haben. Diese Kerben haben den Zweck, das verjüngt zulaufende Ende einer Stange P aufzunehmen, welche zwischen festen Führungen geht und durch den Daumen  $L^4$  an der Daumenwelle  $L^1$  vor- und rückwärts geschoben wird. Wenn die Stillstandsperioden des Cylinders beginnen, also beim Einfüllen des Materials, Einpressen desselben und Austragen des geformten Steines, bewegt sich die Stange P unter der Einwirkung des Daumens  $L^4$  nach vorn und hält den Cylinder B durch Einfallen in eine der Kerben am Ringe  $B^3$  in Ruhe. Wenn darauf der Cylinder B sich wieder in Bewegung setzen soll, wird die Stange P durch einen Gegengewichtsarm bis zum Austritt aus der entsprechenden Kerbe zurückgezogen.

Bunnett<sup>1</sup>) liess sich eine continuirliche Ziegel- und Röhrenpresse (für England) patentiren. Ihre Einrichtung ist folgende: Der bei a (Fig. 63) aufgegebene Thon wird von dem Cylinder b durch Reibung gegen die Daumen d geschoben, und von letzteren erfasst in den Schlund f gedrückt, aus dessen Mündung g derselbe geformt heraus tritt. Der Boden h des Thonkastens ist fest, der Obertheil i dagegen zum Theil beweglich: es wird nämlich die Platte k durch zwei auf der Welle n angebrachte Kurbeln (Excentrics)

<sup>1)</sup> Bunnett, Polyt. Centralbl. 1863 p. 586.

so hin und her geschoben, dass ihr äusserstes Ende beständig der Wölbung der drei Daumen d folgt, wodurch das Austreten des Thones



an der Oberseite des Schlundes verhindert wird. Die drei Wellen q p und n stehen durch Getriebräder in entsprechender Verbindung, und bei m befindet sich die treibende Welle, welche ihre Bewegung auf die Welle n überträgt, von welcher diese weiter auf p und von dieser auf q übergeht. Die beiden auf n angebrachten Excentrics liegen ausserhalb des Kastens. Durch diese Einrichtung erfolgt das Röhrenpressen continuirlich, während bisher der Thonkasten periodisch geöffnet, mit neuem Thon gefüllt und verriegelt werden musste,

R. Daelen 1) beschreibt eine Dampfpresse für feuerfeste Steine, die den Steinen in Folge des hohen Druckes, der hierbei angewendet werden kann, eine grössere Dichte giebt, die wesentlich zur Güte und Dauerhaftigkeit derselben beiträgt.

J. Cliff<sup>2</sup>) erhielt ein Patent auf eine Verbesserung in dem Verfahren beim Glasiren der Thonwaaren. Der Patentträger bewirkt die Heizung durch Gas anstatt durch ein offenes Feuer, wie bei den bisher angewendeten Oefen, und vermeidet auf diese Weise jede Verunreinigung der Waare durch Asche, sowie die dadurch hervorgebrachten verschiedenen und ungleichmässigen Färbungen der Glasur.

H. Schwarz 3) hebt hervor, dass man in England zu dem

<sup>1)</sup> R. Daelen, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1863 p. 209; Dingl. Journ. CLXIX p. 109.

<sup>2)</sup> J. Cliff, London Journ. 1863 Febr. p. 94; Polyt. Centralbl. 1863 p. 554.

<sup>3)</sup> H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 16; Dingl. Journ. CLXIX p. 475; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1244; Polyt. Notizbl. 1863 p. 263.

Porcellan anstatt der bisher üblichen Knochenerde natürlichen phosphorsauren Kalk setze, besonders Apatit aus Estremadura, der 93 Proc. Kalkphosphat enthalte. Auch der Sombrerit<sup>1</sup>), (welcher schon zur Herstellung von Milchglas in Vorschlag gebracht wurde), werde sich hierzu eignen.

Die Redaktion des Polytechnischen Notizblattes 2) giebt folgende Vorschrift zur Versilberung des Porcellans. Um Porcellan stellenweise mit Silber zu decoriren, fällt man eine Lösung von reinem geschmolzenen salpetersauren Silberoxyd so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Vor Ueberschuss des Fällungsmittels hat man sich zu hüten, weil der Niederschlag darin leicht löslich ist. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und sorgfältig mit wenig basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd (sogenanntem Magisterium bismuthi) zusammengerieben, mit an der Luft dick gewordenem Terpentinöl angemacht, aufgemalt und in der Muffel eingebrannt. Auf 10 Theile des Silberniederschlags nimmt man 1 Theil des Wismuthsalzes. Man erhält so ein sehr schönes mattes Silber, das durch den Polirstahl sehr hohen Glanz annimmt, und zwar um so leichter, je weniger man Fluss zugesetzt hatte. das Silber durch Schwefelwasserstoffgas bekanntlich schwärzlich anläuft durch eine auf diese Weise vielleicht missfarbig gewordene Waare, so lässt sich es leicht mit etwas Cyankaliumlösung und Schlämmkreide wieder reinigen.

Ed. Godard 3) giebt eine ausführliche Beschreibung der Entwickelung und des gegenwärtigen Standes der Steinzeugfabrikation (fabrication du grès) in England, namentlich in Lambeth (London). Es geht daraus hervor, dass die englische Thonwaarenindustrie niederländischen Ursprungs ist und gegen 1570 durch die Antwerpener Andries und Janson erst nach Lambeth verpflanzt wurde. Im Jahre 1688 kamen die Gebrüder Elers von Nürnberg nach Staffordshire und errichteten dort eine grosse Töpferei. Obgleich sie alle möglichen Vorsichtsmaassregeln anwendeten, um ihr Fabrikationsverfahren geheim zu halten (u. a. umgaben sie ihr Etablissement mit hohen Mauern und verwendeten als Arbeiter nur Blödsinnige), wurde ihre Methode bekannt und nachgeahmt. Im Jahre 1710 siedelten sie nach Lambeth oder Chelsea über und wurden daselbst die Gründer der Steinzeugindustrie. Gegenwärtig sind daselbst 16 Oefen in Thätigkeit, welche jährlich 20,000 Tonnen Kohle consumiren und eine

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 247.

<sup>2)</sup> Polyt. Notizbl. 1863 Nr. 17; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1448.

<sup>3)</sup> Ed. Godard, Journal of the Society of arts 1863 p. 520; Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 414-421.

Steuerquote von 2100 Pfd. Sterl. (= 62,500 Fr.) zahlen. 23,000 Tonnen Thon werden dort jährlich in Thonwaaren übergeführt, wobei 800 Personen beschäftigt sind. Der Gewinn, welchen die Töpfer von Lambeth von ihrer Arbeit haben, wird auf 140,000 Pfd. Sterl. (= 3,500,000 Fr.) geschätzt 1).

Der Chemische Ackersmann<sup>2</sup>) bringt eine interessante Abhandlung über das Thema: "Wenn und warum sind Ziegelöfen für den Landwirth als schädliche Nachbarn anzusehen." (Nachtheile, welche durch das Ziegelbrennen für die Umgebung herbeigeführt werden können; schädliche Wirkungsweise des Rauches der Ziegeleien).

Ueber die ringförmigen Ziegelbrennöfen von Hoff mann und Licht<sup>3</sup>) sind der Redaktion der Mittheilungen des Ge-

<sup>1)</sup> Zur Geschichte der englischen Thonwaaren-Industrie folgende Notiz: Am 26. October 1863 legte der englische Schatzkanzler Gladstone in dem Fabrikstädtchen Burslem in Staffordshire oder dem Töpfereibezirk (Potteries), wie der nördliche Theil dieser Grafschaft genannt wird, den Grundstein zu dem "Wedgewood-Institut" - einem Gehäude, das auf Kosten der Einwohner von Staffordshire zum Andenken des im Jahr 1781 zu Burslem gebornen Josiah Wedgewood errichtet wird, und das eine Kunstschule, ein Museum und eine öffentliche Bibliothek enthalten soll. Der ganze Distrikt beging einen Feiertag, und Tausende, besonders bei der Töpferei Beschäftigte, waten aus der Umgegend nach dem mit Triumphbögen, Kränzen, Fahnen und Inschriften geschmückten Ort zusammengeströmt. Eine der Inschriften bezeichnete Burslem als die "Mutter des neuern Töpfergewerbes." Gladstone wurde mit zwei Adressen von Seiten der Stadt und der Fabrikarbeiter begrüsst, that die üblichen Hammerschläge auf den Grundstein und las dann eine lange Rede ab, in welcher er die Verdienste des Gefeierten schilderte und keine geringe Kenntniss des bezüglichen industriellen Kunstzweigs entwickelte. J. Wedgewood, der Sohn eines armen Töpfers, suchte als erfinderischer Kopf den Thongefässen bessern Stoff und eine antike, zumal den etrurischen Gefässen nachgeahmte, edlere Form zu geben; besonders stellte er, im Verein mit dem sächsischen Geistlichen Chryselius (später John Bentley) das nach ihm Wedgewood genannte Steingut her. Chryselius hatte diese Mischung erfunden, sic nach manchen Unannehmlichkeiten Wedgewood mitgetheilt, und fabricirte in Verbindung mit ihm das durch Dauer und schöne Formen ausgezeichnete Geschirr. Ferner erfand Wedgewood das durchsichtige Jaspisporcellan, den künstlichen schwarzen Basalt, eine Art Terra cotta, ein achatartiges Steingut u. s. w. Durch seine Töpferfabriken schuf er das Fabrikstädtchen Etruria in den Potteries (an zwei Nebenkanälen des Grand Trunk-Kanals gelegen), legte eine 11 engl. Meilen lange Kunststrasse von Burslem dahin an, veranlasste den Bau jenes Kanals zwischen dem Trent und Mersey, erfand den nach ihm benannten Pyrometer, und gab auch einige Fachschriften über Keramik heraus (Bemerkungen über die Portland-Vase u. a.). Er starb 1795 zu Etruria

<sup>2)</sup> Chem. Ackersmann 1863, Nr. 4 p. 225-238.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 318.

werbevereins für das Königreich Hannover 1) verschiedene Erfahrungsresultate zugegangen, die sie mittheilt. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend.

- J. Manger<sup>2</sup>) beschreibt einen Ziegelofen für Braunkohlenfeuerung, hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei, da ein neues Princip in der Construktion oder ein sonstiger Vortheil in Ersparniss an Arbeit und Brennstoff nicht zu erkennen ist.
- W. Bernatz<sup>3</sup>) erhielt (für das Königreich Bayern) ein Patent auf die Herstellung von Drainröhren aus Cement und Kalk unter Zusatz von Casein (Quark, Zieger, Topfen). Man sehe die Abhandlung.
- Fr. Ransome 4) stellt künstlichen Sandstein ohne Brennen dar. Das Princip der neuen Methode ist folgendes: Der Sand, die Kreide oder sonstige Mineralsubstanz werden mit einer entsprechenden Menge von Natronwasserglaslösung gemischt. Dies geschieht in einer gewöhnlichen Thonmühle und liefert eine plastische Masse, welche man entweder in Formen presst oder zu Platten walzt etc. Hierauf wird die Masse mit einer Lösung von Chlorcalcium getränkt, wornach eine doppelte Zersetzung beider angewendeten Lösungen eintritt; es entsteht nämlich unlösliches Kalksilicat und Chlornatrium; ersteres umhüllt und cementirt alle festen Theile von Sand oder Kreide etc. aufs festeste, während das gebildete Chlornatrium durch Waschen entfernt wird.

Delesse<sup>5</sup>) berichtet über die Baumaterialien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 (emaillirter Schiefer, emaillirte Lava, Betonguss, künstlicher Stein und Marmor, Scott'scher Cement, durch Zusammentreten von schwefliger Säure mit heissen gebrannten Kalk erhalten, Kuhlmann'scher Cement, durch Mengung der Sodarückstände mit den Rückständen der ausgelaugten gerösteten Schwefelkiese erhalten, Ransome's künstlicher Stein, Asphalt etc.).

Fr. Kuhlmann<sup>6</sup>) hat von neuem höchst schätzbare Mit-

<sup>1)</sup> Hannov. Mittheil. 1863 p. 127; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1486.

<sup>2)</sup> J. Manger, Preuss. Annal. der Landwirthschaft 1863 Juli p. 30; Dingl. Journ. CLXX p. 99.

<sup>3)</sup> W. Bernatz, Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 183; Polyt. Centralbl. 1863 p. 903

<sup>4)</sup> Fr. Ransome, Practical Mechanic's Journal, 1862, Jan. p. 260; Dingl. Journ. CLXVII p. 343; Polyt. Centralbl. 1863 p. 543; Bayer Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 222.

<sup>5)</sup> Delesse, Civilingenieur IX p. 241; Dingl. Journ. CLXX p. 208.

<sup>6)</sup> Fr. Kuhlmann, Compt. rend. LVI p. 1066 u. 1146; LVII p. 244; Moniteur scientif. 1863 p. 653; Dingl. Journ. CLXIX p. 297; Polyt. Notizbl. 1863 p. 290; Chem. Centralbl. 1863 p. 932; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1219; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 373; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 632.

theilungen gemacht über die Conservation von Baumateria-Bekanntlich hat der Verf. früher das Kaliwasserglas als Mittel zur Erhärtung und Conservation poröser Baumaterialien, der Bewürfe von Luftmörtel und Gyps empfohlen 1). In einzelnen Fällen treten jedoch der Anwendung des Wasserglases Hindernisse entgegen: so blättert sich der aufgetragene silicificirte Ueberzug immer wieder ab. wenn innerhalb des Mauerwerks durch die Einwirkung von Ammoniak und Feuchtigkeit ein Zerstörungsherd entstanden ist; die Bildung des Salpeters wird durch den dichten Ueberzug nicht unterbrochen. solchen Fällen empfiehlt der Verf., den Ueberzug vollständig zu entfernen, die Fugen zwischen den Mauersteinen tief auszukratzen, hierauf die Stelle mittelst eines tragbaren Rostes zu erwärmen und mit heissem Steinkohlentheer zu überstreichen. Wenn man dann wieder mit Gyps oder Mörtel übertüncht und mit Wasserglas verkieselt. so ist nun eine längere Dauer des Ueberzugs zu erwarten. Den Steinkohlentheer hat der Verf. vielfach als Conservirungsmittel (gegen die Einwirkung der Säuren) 2) benutzt; er hat damit die Aussenseiten seiner Oefen, welche zur Zersetzung des Kochsalzes, zum Verbrennen des Pyrits, zur Concentration der Schwefelsäure dienen, ferner die Dachziegel der Gebäude, in denen Säuredämpfe auftreten, impragnirt. In England tränkt man die Platten, welche die innere Seite der zur Condensation der Salzsäure dienenden Thürme bilden, mit Theer, Bei Wohnhäusern sucht man durch Theeranstriche die Feuchtigkeit abzuhalten; freilich wird hierdurch nur die ausserliche, nicht die innen aufsteigende vermindert.

In Fällen, wo die Anwendung mineralischer Substanzen nicht geeignet sein würde, können harzige, bituminöse, fette Stoffe zur Conservation der Baumaterialien dienen. Der Verf. wurde zur Erprobung derselben durch eine Beobachtung veranlasst, welche er in Biarritz Gelegenheit zu machen hatte. An einer dortigen, nahe am Meere stehenden Kapelle, welche aus einem porösen Sandstein gebaut ist, sieht man an der dem Seewind am meisten ausgesetzten Mauer. dass die Bausteine in dem kurzen Zeitraum von 5 Jahren (die Kapelle ist 1858 erbaut worden) tief angefressen sind, dass hingegen die Theile des Steines, welche sich unter den mit einer schwarzen Oelfarbe geschriebenen Nummern befinden, unverletzt geblieben sind, so dass die Nummern heute reliefartig heraustreten. Bei der Reihe von Versuchen, die der Verf. nun unternahm, um den Bausteinen, Ornamenten, Sculpturen eine längere Dauer zu geben, richtete er sein Augenmerk zunächst auf den Steinkohlentheer aus Rücksicht auf dessen niedrigen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 91.

<sup>2)</sup> Vergleiche Schrader, dies. Jahresbericht p. 256 u. 265.

Er kochte in gusseisernen oder blechernen Gefässen unter gewöhnlichem Luftdruck Steine, Ziegeln, gebrannte Thonwasren, Sculpturen und selbst Thonwaaren, die nur an der Luft getrocknet waren, mit Steinkohlentheer und beobachtete dabei, dass der Theer bis zu einer ziemlichen Tiefe eindrang und dabei die Substanzen beträchtlich härter und vollkommen undurchdringlich für Wasser Auf diese Weise getheerte Baumaterialien sind ausgezeichnet zu verwenden für die Grundmauern unserer Gebäude, sowie für die obersten Ränder und Schichten freistehender Mauern, und endlich für Wasserbauten (hauptsächlich Meeresbauten, bei denen alle Cemente nach kurzer Zeit angegriffen werden). Durch Vermischen von gepulverten mineralischen Substanzen und Theer erhielt der Verf. je nach der Quantität des Theers Gemenge, die sich mehr oder weniger leicht beim Erwärmen erweichen und zur Herstellung von Backsteinen, Dachziegeln und Ornamenten eignen, überhaupt durch Pressen im erwärmten Zustand leicht in jede Form gebracht werden. Hierbei gab dem Verf. das bei der Röstung des Pyrits zurückbleibende Eisenoxyd das beste Resultat; die damit und 1 des Gewichts an Theer erhaltene Masse zeigte nach dem Erkalten beträchtliche Härte und sogar Klang.

Die Wirkung des Wasserglases ist bei gegossenem Gyps am wenigsten zweckentsprechend; es bildet sich hier eine oberflächliche, undurchdringliche Schicht, welche das tiefere Eindringen der Kieselsäurelösung verhindert und welche selbst mit der Zeit abblättert. Diese Unannehmlichkeit findet bei Kalkstein (Marmor) und selbst bei Alabaster nicht statt. Dagegen lässt die Imprägnation des gegossenen Gypses mittels Theer nichts zu wünschen übrig; denn der Theer durchdringt nicht allein den Gyps in Folge der grossen Porosität desselben, sondern er geht mit den Molecülen desselben eine innige Verbindung ein, indem er die Stelle des bei der Infiltration entweichenden Hydratwassers einnimmt. Der Verf. hat Gypsgegenstände in Theer, der auf 300 bis 4000 erwärmt war, getaucht und dabei bemerkt, dass das Hydratwasser ausgestossen wurde und der Theer die Stelle desselben, bei genügend langer Zeit bis in ziemliche Tiefe, ausfüllte. Beim Eintauchen eines Gypskrystalls geschah dasselbe; der Krystall nahm Theer auf und gab in gleichem Maasse das Hydratwasser ab, ohne dass eine Formveränderung eintrat; dies ist ein Beispiel einer Aehnlich wie der Theer verhalten eigenthümlichen Metamorphose. sich auch andere, harzige oder fettige Substanzen, z. B. die Stearin-Erhitzt man nicht höher als 150 bis 2000, so dringt der Theer in die durch das Entweichen des Krystallwassers entstehenden leeren Räume ein und wird darin eigenthümlich fixirt, so dass er durch Waschen mit Benzol oder Aether nur unvollständig entfernt werden kann. Diese Erscheinung, meint der Verf., liefere dem Bauwesen ein Material, welches dem Frost widersteht und für Wasser undurchdringlich ist. Bei allen diesen Operationen, behufs einer Infiltration des Theers u. s. f., ist es jedoch von grösster Wichtigkeit für das Gelingen, dass die Körper nicht zu rasch mit dem Theer u. s. f. erwärmt werden. Dies gilt namentlich für die Herstellung der mit Theer imprägnirten irdenen Gefässe, Drainröhren, Dachziegel, Thonplatten u. s. f., welche sich sowohl durch Undurchdringlichkeit und Härte, als auch durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auszeichnen und deshalb bald Anerkennung erwerben werden 1).

#### Literatur.

 G. Kolbe, Geschichte der königl. Porcellanmanufaktur zu Berlin, nebst einer einleitenden Uebersicht der geschichtlichen Entwickelung der keramischen Kunst, Berlin 1863; Decker.

Während die französische und die englische Literatur über die Geschichte der Porcellanfabrikation neuerdings tüchtige Werke aufzuweisen hatten, so, abgesehen von St. Juliens Buch über das chinesische Porcellan, Alex. Brongniarts Traité des arts céramiques, in der zweiten von Salvétat besorgten Ausgabe 1855 in Paris erschienen, dessen Musée céramique de Serres von 1845 und Salvétat's Lecons de Céramique, Paris 1857; so Marryat's History of Pottery and Porcelain, welche reich ausgestattet zum zweiten Male in London 1857 ans Licht trat und Samuel Birch's History of ancient pottery, London 18582), während in Italien Passeri's bekanntes Werk über die Majoliken neben andern partiellen Schriften in verbesserter Auflage erschien, hatten wir in Deutschland nur weniges in diesem Fach aufzuweisen, und wenn, von den in die eigentliche Archäologie gehörenden Arbeiten nicht zu reden. G. Klemm sich vorzugsweise auf die Geschichte der sächsischen Manufaktur beschränkte, dehnte Semper in der Schrift über den Styl in den technischen und tektonischen Künsten, die sehr bezeichnend mit dem Namen einer ästhetischen Technologie bezeichnet worden ist, sich über ein weiteres Gebiet aus. Die in dem vorgenannten Band enthaltene historische Uebersicht ist also um so dankenswerther, als sie einestheils so weit in technische Fragen eingeht, als für allgemeine Zwecke erforderlich ist, anderntheils den gegenwärtigen Stand der Porcellanfabrikation mit ihren Nebengattungen in den verschiedenen europäischen Ländern anschaulich darstellt. So ist von der Meissner Manufaktur die Rede, welcher in Deutschland der Primat gehört; von den mannigfaltigen englischen Gattungen, welche jetzt, wie die Fayence- und Steingutprodukte, grossentheils aus Staffordshire kommen, von denen die von Minton, von Copeland u. a. auf der Industrieausstellung des Jahres 1862 aligemeine Ausmerksamkeit erregten; von der berühmtesten aller Manusakturen, jener

2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 311; Anmerkung 3).

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Léon Dalemagne beansprucht die Priorität der Anwendung des Theeres und ähnlicher Körper zum Impräguiren der Baumaterialien. (In vielen Theilen Deutschlands ist es seit langer Zeit Gebrauch, die Capillarität der Mauern durch Zwischenlagen und einen Bewurf von Theer aufzuheben.)

von Sèvres; von den italienischen Fabriken, namentlich von der im Jahre 1821 eingegangenen neapolitanischen von Capodimonte, und der des Marchese Ginori zu La Doccia bei Florenz, im Jahre 1737 mit deutschen Kräften begründet, welche sich heut unter anderm durch die täuschenden Copien der urbinatischen Majoliken auszeichnet, von denen manche als echte verenteitste Sammlung in Deutschland wol die des Berliner Museums ist, zu fabelhaften Preisen weggingen. Auf diese historische Uebersicht folgt der specielle Theil der Schrift, die Geschichte der Berliner Manufaktur, welche im Jahr 1763 aus einer Privatanstalt eine köuigliche ward, und seitdem in guten und schlechten Zeiten bestanden und auf diesen Kunstindustriezweig namhaften Einfluss geübt hat. Die heutigen Leistungen dieser Anstalt, deren Existenz nebenbei finanziell gerechtfertigt ist, hat auch das Ausland bei Gelegenheit der Londoner und Pariser Ausstellungen beurtheilen können.

- v. Minutoli, Die Töpferwaaren auf der Londoner Ausstellung 1862 im Amtlichen Bericht über die Ausstellung; Berlin 1863; Bd. II p. 159—219.
- Fr. Schmitt, Die Thonwaaren auf der Londoner Ausstellung 1862; Oesterreich. Bericht, redigirt von Arenstein; Wien 1863 p. 663-669.

# V. Gruppe.

# Nahrungsmittel.

### Getreide, Mehl und Stärke.

J. A. Barral<sup>1</sup>) untersuchte Getreide und Mehl auf den Stickstoff- und Klebergehalt. Während 100 Th. trockenes Getreide über 2 Proc. Stickstoff oder über 12,5 Proc. Kleber enthalten, das Minimum des Stickstoffgehalts von mehr als 150 analysirten Sorten 1,54 Proc. Stickstoff betrug, enthielten verschiedene Sorten Pariser Mehl:

Stickstoff	Kleber
1,87	11,69
1,96	12,25
1.74	10,87
1,42	8,88
1,11	6,96
1,61	10,06
1,16	7,25
	1,87 1,96 1.74 1,42 1,11 1,61

In vollständig ausgemahlenem Mehle, wie dem aus der usine Scipion oder aus der englischen Mühle, findet man im Mittel nur eine Kleinigkeit weniger als 2 Proc. In allen Mehlsorten des Handels findet man mehr Wasser und weniger Stickstoff, als im Getreide. Die Verminderung des Stickstoffgehalts beträgt über 1/4 und da man in Frankreich nur 70 Proc. des Getreides an Mehl gewinnt, kann man annehmen, dass die Hälfte der Nährstoffe des Getreides dem Menschen verloren geht.

<sup>1)</sup> J. A. Barral, Compt. rend. LVI p. 834; Répert. de chim. appl. 1863 p. 241; Dingl. Journ. CLXX p. 137; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1311; Chem. Centralbl. 1863 p. 953.

R. Günsberg 1) studirte das Verhalten des Dextringummis und des arabischen Gummis gegen Albumin. Die Angabe, dass Albumin aus Eisen durch die Mehrzahl der Mineralsäuren gefällt werde, während die organischen Säuren das Albumin nicht fällen, ist nur bei Anwendung einer grösseren Süuremenge rich-Setzt man zu der trüben frischen Lösung von Eieralbumin in Wasser behutsam in geringen Quantitäten Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, so findet eben so wie bei Zusatz von Essigsäure, Oxalsäure u. s. w. nicht nur keine Fällung, sondern eine deutliche Klärung der Eiweisslösung statt, und erst bei grösserem Zusatz der Mineralsäuren wird das Eiweiss gefällt, während organische Säuren, auch in grösseren Mengen zugesetzt, keine Fällung bewirken; und eben so wie bekanntlich eine mit viel Essigsäure versetzte Albuminlösung beim Erwärmen nicht mehr gerinnt, haben auch die Lösungen des Albumins in mit den verschiedenen Mineralsäuren angesäuertem Wasser die Eigenschaft eingebüsst, beim Erhitzen zu gerinnen, und die sauren Eiweisslösungen bleiben auch beim Erhitzen bis zum Kochen klar oder werden nur sehr wenig getrübt. Setzt man zu einer solchen klaren mit wenig Mineralsäure oder mit einer beliebigen Menge organischer Säure versetzten kalten Eieralbuminlösung Dextringummilösung, gleichviel ob das Dextringummi aus dem Stärkemehl mittelst Diastase oder mittelst Schwefelsäure dargestellt wurde, so entsteht eine starke Fällung, welche sich in kurzer Zeit in Flocken absetzt und weder in einem Ueberschusse von Säuren noch von Dextringummi sich wieder Indessen ist zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Quantität Eiweiss auch ein bestimmtes Quantum Dextringummi nöthig; hat man nämlich zu wenig Dextringummi im Verhältniss zum gelösten Eiweiss zugesetzt, so bleibt Eiweiss in Lösung und die von dem Niederschlage decantirte oder abfiltrirte Flüssigkeit übt keine Reaktion auf saure Eiweisslösung mehr aus; dagegen entsteht in dieser Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Dextringummi eine neue Fällung; bei einem richtigen Verhältniss aber von Dextringummi und Eiweiss verhält sich das Filtrat, welches stark sauer reagirt, gewissermaassen neutral, es fällt kein Eiweiss mehr und wird auch durch Zusatz von Dextringummi nicht mehr gefällt, während, wenn Dextringummi im Ueberschuss zugesetzt worden war, das Filtrat in Eiweisslösungen noch neue Fällungen hervorbringt. So weit die bisherigen Versuche des Verf. reichen, glaubt derselbe schon jetzt anführen zu können, dass der Niederschlag, welcher in Eiweisslösungen durch Dextringummi entsteht, keineswegs eine einfache Verbindung von Eiweiss mit Dextrin-

<sup>1)</sup> R. Günsberg, Dingl. Journ. CLXIX p. 67; Polyt. Centralbl. 1863 p. 970.

gummi sein kann, sondern dass dabei eine viel complicirtere Reaktion vor sich gehen muss, deren Ermittelung vielleicht noch zu interessanten Aufschlüssen führen wird. Ein entschieden anderes Verhalten zeigt dagegen das arabische Gummi 1) gegen Eiweisslösung; auch dieses von der Natur durch den Lebensprocess der Pflanzen gebildete Gummi besitzt die Eigenschaft, angesäuerte Eiweisslösungen zu fällen, jedoch nur, wenn wenig Gummi im Verhältniss zum Eiweiss zugesetzt wird: denn im geringsten Ueberschusse von Gummi löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf, allein die angesäuerte Eiweisslösung, welche vor dem Gummizusatz durch Erhitzen nicht gerinnbar war. hat durch die Gegenwart des Gummi in ihrer Lösung die Eigenschaft bekommen, beim Erhitzen zu gerinnen. Setzt man daher einer Eiweisslösung, welche wenig Mineralsäure oder beliebig viel organische Säure zugesetzt enthält, Arabinlösung behutsam hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Gummilösung wieder verschwindet; erhitzt man aber diese geklärte Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich der Niederschlag in schneeweissen Flocken Es ware von Interesse, zu ermitteln, wie das aus dem Stärkmehl bei der Verdauung im thierischen Organismus sich bildende Gummi sich gegen Albuminlösung verhält, ob es nämlich dem künstlich dargestellten Dextringummi oder dem natürlich gebildeten Gummi gleicht, welche Ermittelung jedoch den Physiologen überlassen bleiben Aus vorstehenden Beobachtungen geht sonach hervor, dass eine saure Eiweisslösung ein vortreffliches Reagens abgiebt, mehrgenannte zwei Gummiarten in Lösungen zu erkennen und von einander zu unterscheiden.

Die Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure?) bespricht die Anwendung der Centrifuge bei der Stärkefabrikation?). Die Stärke wird bekanntlich aus Kartoffeln oder Weizen gewonnen, indem man diese Substanzen durch Zerreiben, resp. Schroten zerkleinert und darauf mit viel Wasser zu einem Brei verdünnt. Diesen Brei wäscht man auf geeigneten Siebmaschinen, um die Stärke von den Fasern, Hülsen etc. zu trennen, und gewinnt erstere als milchige Flüssigkeit, die sogenannte Stärkemilch. Aus dieser die feste Stärke zu scheiden, ist eine der mühsamsten und theuersten Arbeiten. Das bisher allgemein übliche Verfahren, die Stärke sich absetzen zu lessen, das Wasser abzugiessen und die nun compakt gewordene, noch

<sup>1)</sup> Hat der Verf. reines Arabin oder das arabische Gummi des Handels (Arabin-Kalk) bei seinen Versuchen angewendet?

<sup>2)</sup> Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1863 p. 55; Verhandl. des Gewerbvereins in Preussen 1863 p. 126; Dingl. Journ. CLXVII p. 424; Polyt. Centralbl. 1863 p. 267.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 328.

ganz wässerige Stärke in einzelnen Stücken erst mit Tüchern und porösen Steinen, später an der Luft allmälig zu trocknen, ist so umständlich, dass man schon längst auf Mittel bedacht gewesen ist, diesen Zweck auf einsachere Weise zu erreichen. Man hat Luftpumpen angewendet, welche einen mit Drahtsieb und Leinwand bedeckten Raum luftleer machen und das Wasser der darauf gebrachten Stärke hin-Hierdurch wird jedoch nur ein sehr kleiner Theil des durch saugen. Wassers entfernt : da der effektive Druck höchstens 1 Atmosphäre beträgt, die Stärke aber, als ein höchst hygroskopischer Körper, das Wasser sehr fest hält. Ferner hat man zu hydraulisch en Pressen seine Zuflucht genommen. Sie treiben durch den bedeutenden Druck den grössten Theil des Wassers heraus, sind aber theuer in der Anschaffung, erfordern noch viel Bedienung und können nicht die Stärkemilch direkt verarbeiten, sondern die Stärke muss sich erst abgesetzt haben und in Stücken berausgestochen sein. Ausserdem wirkt der mechanische Druck bei Stärke nicht im entferntesten so vortheilhaft, wie bei faserigen und weichen Stoffen, als Gespinnste, Papier, Dies liegt in der Eigenschaft der Stärke, den auf sie Rübenbrei etc. ausgeübten Druck nur sehr wenig durch ihre Masse fortzupflanzen und fast gar nicht zusammendrückbar zu sein. Sie verhält sich nahezu wie ein starrer Körper, in dessen Zwischenräumen sich Wasser befin-Es ist ersichtlich, dass der grösste Theil des angewendeten Druckes von der Stärke als starrer Körper aufgenommen wird, also nutzlos bleibt. Nur ein geringer Theil, welcher der Zusammendrückbarkeit der Stärke entspricht, wird zum Verdrängen des Wassers nutzbar gemacht.

ŀ

Als ein drittes Mittel endlich, das Trocknen der Stärke zu beschleunigen, wird die Centrifuge angewendet. Die Arbeit mit dieser Maschine ist nicht allein frei von den Uebelständen, welche den anderen Trockenmethoden mehr oder weniger anhaften, sondern führt noch manche Vortheile im Gefolge, welche bei ihrer ersten Einführung gar nicht gekannt oder beabsichtigt wurden.

Zunächst ist es ein sehr günstiger Umstand, dass man die Stärkemilch direkt und zwar beliebig dünn in die Centrifuge bringen kann. Dann erfolgt das Trocknen einer Ladung in 10 Minuten bis zu dem Grade, welcher bei dem ursprünglichen Verfahren, an der Luft zu trocknen, erst in mehreren Tagen zu erreichen ist. Und endlich verlangt diese Maschine nur 1 bis 1½ Pferdestärke zu ihrem Betriebe und 2 Mann zur Bedienung. Diese vortheilhafte Leistung ergiebt sich bei näherer Betrachtung aus der Natur der Stärkemasse und der angewendeten Kraft, der Centrifugalkraft. Da die Stärkemilch als ein Gemenge von Stärkekügelchen und Wassermolekülen anzusehen ist, so wird durch Rotation der Masse den ersteren sowol wie den letz-

teren ein ihren specifischen Gewichten entsprechendes Bestreben mitgetheilt, in der Tangente fortzusliegen. Die Stärkekügelchen, als Körner von messbarer Ausdehnung, sind durch feine Gewebe, Filz etc. leicht zurückzuhalten. Ibre Centrifugalkraft aussert sich nur als Druck auf die umgebende Wand. Die unmessbar kleinen Wassermoleküle hingegen, nachdem ihre Centrifugalkraft die Adhäsion der Stärke überwunden, suchen sich den Ausweg zwischen den Stärkekügelchen und der porösen Hülle hindurch und verlassen mit grosser Geschwindigkeit ihre bisherige Umgebung. Die Widerstände beim Centrifugiren bestehen nun 1) in der Trägheit der Masse, welche in Rotation zu versetzen ist, d. i. Stärkemilch und Trommel nebst Welle etc., 2) in der Reibung der Welle in den Lagern, 3) in dem Luftwiderstande der rotirenden Trommel. Letzterer ist der Hauptwiderstand, da die Trommel eine grosse und durch die vielen Durchbohrungen rauhe Oberfläche darbietet, welche sich mit circa 160 Fuss Geschwindigkeit per Sekunde bewegt. In der Praxis haben sich die Centrifugen bei Verarbeitung von Kartoffelstärke ohne Weiteres bewährt und sind seit mehreren Jahren in grösseren Fabriken in Anwendung gebracht.

Schwierigkeiten eigenthümlicher Art zeigten sich dagegen beim Trocknen der Weizenstärke. Macht man die Auskleidung der Trommel, d. h. die Zeuglagen, von sehr feinem Gewebe, so geht weder Stärke noch Wasser hindurch. Macht man sie aber etwas gröber. so geht beides, Wasser und Stärke, durch. Dies hat seinen Grund in dem Gehalt an Kleberstoff, der sich stets in der Weizenstärke findet. Dieser versetzt die Poren des Zeuges, wenn sie fein genug sind, um die Stärke nicht durch zu lassen, und vertritt so dem Wasser den Man hat sich, besonders in Frankreich, nun vielfach bemüht, der Centrifuge eine Einrichtung zu geben, wodurch sie, dies Hinderniss überwindend, zum Trocknen der Weizenstärke geeignet werde. Diese Bemühungen scheinen dort noch keinen Erfolg gehabt zu haben, denn der Verf. vorliegender Mittheilung hörte noch vor einiger Zeit von einem Stärkefabrikanten, der in Paris den Versuchen mit Liebermann'schen Stärke-Centrifugen beigewohnt hatte, "dass man wol Weizenstärke verarbeiten könne, sie müsse aber chemisch rein, d. h. kleberfrei sein. Da man jedoch kein Mittel besitze, den Kleber vollständig zu entfernen, so sei durch jene Bedingung einstweilen die Brauchbarkeit der Centrifuge dahingestellt." Um so überraschender war die Nachricht, dass eine Stärkefabrik in Mannheim sich seit mehreren Jahren zweier Centrifugen zum Trocknen der Weizenstärke mit dem besten Erfolge bedient. Das Verfahren wird jedoch dort so geheim gehalten, dass Niemand, selbst nicht die Erbauer jener Maschinen, Zutritt erhält. A. Fesca u. Comp. in Berlin, denen der Verf. die unten folgenden

Daten über Leistung und Bedienung ihrer Centrifugen verdankt, haben durch eine sinnreiche Modifikation ihrer gewöhnlichen Centrifugen das Hinderniss bei der Weizenstärke überwunden. Sie bedauern, die Details ihrer resp. Einrichtungen nicht mittheilen zu können, da ihnen ein Patent auf diese gewiss neue und eigenthümlich wirkende Maschine nicht gewährt worden. Der Kleber ist dadurch nicht allein unschädlich gemacht, sondern er wird sogar ausgeschieden, die Stärke also von diesem lästigen Begleiter befreit. Dadurch ist der Stärkefabrikation ein grosser Dienst geleistet.

Folgendes sind die Resultate von Versuchen, welche A. Fesca und Comp. in Berlin in ihrer Maschinenfabrik in Gegenwart von Stärkefabrikanten angestellt haben: Eine Ladung der Centrifuge besteht in 140 bis 150 Pfund Stärkemilch, welche zur Hälfte ihres Gewichts feste Stärketheile enthält. Dieses Quantum wird bei einer Geschwindigkeit von 1500 Umdrehungen der Trommel per Minute in 10 Minuten so weit entwässert, dass die erhaltenen feuchten Stärkekuchen eine der Kreide ähnliche Consistenz haben und bei Weizenstärke circa 75 Proc., bei Kartoffelstärke 82-83 Proc. lufttrockener Stärke enthalten, wie solche im Handel vorkommt. Das Herausnehmen der Trommel mit der getrockneten Stärke und das Hineinsetzen einer anderen, inzwischen zubereiteten leeren Trommel dauert 4 Minuten. Das Anlassen und Füllen der letzteren nimmt 1-2 Minuten in Während nun die zweite Trommel im Gange ist, wird die erste entleert (die gewonnenen Stärkekuchen haben ein Gewicht von 10-15 Pfd.) und von Neuem zu einer Ladung zubereitet. Diese Operation wird bequem während der 10 Minuten ausgeführt, welche die laufende Trommel braucht, so dass die ganze Zeit einer Ladung 10 + 4 + 2 == 16 Minuten beträgt. Rechnet man, um ganz sicher zu sein, noch 4 Minuten auf Versäumnisse in der Bedienung, so können in einer Stunde 3, in 10 Arbeitsstunden 30 Ladungen gemacht werden. Jede Ladung liefert circa 90 Pfund Stärke mit 23 Proc. Wasser; also gewinnt man in 10 Stunden 30.90 = 270 Pfund Stärke mit 23 Proc. Wasser, welche 2079 Pfund trockene Stärke repräsentiren. Die 23 Proc. Wasser werden von der Stärke so fest gehalten, dass eine bedeutend vermehrte Umdrehungsgeschwindigkeit und eine Verlängerung der Schleuderperiode gleich unwirksam Sie können nur durch trockene Wärme ausgetrieben wer-Ein kurzer Aufenthalt in einer auf 40-500 C. erwärmten Trockenkammer genügt für Weizenstärke vollständig, dieselbe auf den für den Handel erforderlichen Trockengrad zu bringen. Kartoffelstärke trocknet noch schneller.

Die Vortheile beim Trocknen mit der Centrifuge sind nun folgende: 1) Man gewinnt aus der Stärkemilch sosort eine sehr dichte

weisse Stärke, welche sich durch zartes Ansehen und vollständige Gleichmüssigkeit auszeichnet. Man erspart also die Absetzkufen und die ausgedehnten Trockenräume, sowie viele Arbeitskräfte. entsteht kein Abfall durch die sogenannte Schabestärke. mäligen Trocknen an der Luft oder in schwach erwärmten Räumen färbt sich nämlich die Oberfläche der einzelnen Stärkestücke gelblich. Dies rührt von einer Schimmelbildung und von abgelagertem Rauch und Staub her. Man muss diese Schicht durch Abschaben sorgfältig entfernen, daher der Name Schabestärke. Die centrifugirte Stärke hat eine reine Oberfläche, da während der kurzen Schleuderzeit sich weder Schimmel bilden, noch Staub absetzen kann. 3) Der in der Stärke noch zurückgebliebene Kleber und andere schlammige Verunreinigungen, welche durch das Gähren und Auswaschen noch nicht entfernt sind, werden beim Centrifugiren abgesondert. Sie lagern sich auf der inneren Oberfläche in einer lederartigen, grünlich grauen Schicht ab, welche beim Liegen in den Trockenkammern leicht ent-Die Stärke wird also durch das Trocknen gleichfernt werden kann. zeitig so vollständig gereinigt, wie dies bisher durch kein anderes Verfahren möglich war.

Ueber den nämlichen Gegenstand macht K. Stammer 1) Mit-Als derselbe nämlich sich mit Versuchen über Stärkemehlfabrikation aus Weizen, namentlich im Sinne der von Günsberg?) angegebenen Methode beschäftigte, kum er auf den Gedanken, das Austrocknen der Stärke durch Anwendung der Centrifugalmaschine zu beschleunigen. Eine solche Einführung von Maschinenkraft an Stelle der Einwirkung von Luftzug und mehr oder weniger Wärme versprach namentlich da, wo Schutz vor Staub sehr umständlich war, einen so erheblichen Nutzen, dass derselbe wol kaum hervorgehoben zu werden braucht. Zu den Versuchen benutzte der Verf. die ihm zur Verfügung stehenden Schleudermaschinen der Zuckerfabrik, wie sie zum Ausschleudern des Syrups aus den Zuckermassen dienen, ohne irgend welche Abänderung als die, dass das Metallsieb innen mit einer doppelten Lage des dichten Baumwollengewebes (Barchent) überzogen wurde, wie dasselbe zur Anfertigung der Sackfilter in der Zuckerfabrik gebraucht wird. Da bei der Darstellung der Stärke eine geringe Sorte Weizen benutzt worden war, so konnte Stärke von zweierlei Art zum Versuch verwendet werden, nämlich solche von der feinsten, weissesten und solche von etwas graulicher Farbe, wie sie bei solchem Rohmaterial sich in grösserer Menge ober-

<sup>1)</sup> K. Stammer, Dingl. Journ. CLXVIII p. 454; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1182.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 394.

halb der ersteren abzusetzen pflegt. Beide Stärkesorten wurden nach dem Absetzenlassen so trocken wie möglich; d. h. nach sorgfältigem Abgiessen des Wassers, in die Schleudertrommeln gebracht, und in beiden Fällen ging das Ausschleudern des Wassers so vorzüglich und ohne jeden Anstand von statten, dass einerseits in dem abfliessenden Wasser kaum eine milchige Trubung zu bemerken war und andererseits die herausgenommenen festen Stärkekuchen sofort unter Anwendang von künstlicher Wärme rasch getrocknet werden konnten; sie zeichneten sich nachher durch ihre schöne Stängelung aus, die im Kleinen sonst nicht leicht zu erreichen ist,

Nach diesen Resultaten konnte an der Anwendbarkeit der Centrifugalmaschine ohne irgend welche Abänderung als die bezeichnete Ausfütterung nicht gezweifelt werden, und lässt sich wol der scheinbare Widerspruch mit den oben erwähnten Mittheilungen durch die vorhergegangene Behandlung der Stärke erklären. Dieselbe war nümlich allerdings in hölzernen Rinnen abgelagert, dann aber, da sie augenscheinlich noch Kleber enthielt, wieder mit Wasser angerührt und der Gährung ausgesetzt worden. Erst nachdem diese vollkommen aufgehört hatte, war die Stärke nach den Centrifugen gekommen. stimmt dies mit den in dem erwähnten Aufsatz gegebenen Erörterungen überein: da es aber auf diese Weise so sehr leicht gelingt, die Stärke. nach ihrer Abscheidung aus dem Weizen nach dem Martin'schen Verfahren, von dem Rückhalt an Kleber zu befreien, so scheint dieser Weg, sie für das Centrifugiren passend vorzubereiten, keiner Abänderung bedürftig, und die Benutzung der gewiss sehr wichtigen rascheren mechanischen Trocknung nicht an eine geheime Modifikation der Maschine gebunden. Endlich möge noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Auswaschen der Weizenstärke nach der Gährung - durch wiederholtes Anrühren mit Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen - bei Anwendung des nachherigen Ausschleuderns dadurch umgangen werden kann, dass man die Stärke nach dem Centrifugiren in den Trommeln selbst durch mehrmaliges Einspritzen von reinem Wasser auswäscht, also nach Art der Zuckerfabrikation "ausdeckt". Es steht zu vermuthen, dass das nachherige Trocknen sich durch die leicht herzustellende Einströmung von trockener warmer Lust in die Schleudertrommeln noch mehr beschleunigen lassen wird. Zweifel werden Versuche in der angedeuteten Richtung die hier ausgesprochene Ansicht bestätigen und dazu dienen, die Arbeit in den Weizenstärkefabriken abzukürzen und zu erleichtern.

Gautron 1) (in Paris) benuzt die Centrifugalmaschine

<sup>1)</sup> Gautron, Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 197; Dingl. Journ. CLXIX p. 315; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1513.

zur Fabrikation der Stärke<sup>1</sup>), indem er das mit vielem Wasser gewaschene Kartoffelstärkeinehl in einen Sack aus Sämischleder bringt, so dass das Innere der Trommel ausgefüllt wird. Bei der Umdrehung fliesst das Wasser aus und die Stärke bleibt in einer Form zurück, welche die Reinigung äusserst erleichtert, indem die schwereren Unreinigkeiten, wie Sand etc., nach aussen, die leichteren, wie Staub etc., nach innen sich absetzen und daher leicht durch Abkratzen entfernt werden können. Eine zu gleichem Zweck dienende Maschine hat R. Schmidt<sup>2</sup>) beschrieben.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung eine Schilderung des gegenwärtigen Zustandes der Stärkefabrikation; er bespricht die Gewinnung der Stärke aus Cerealien, die Verwerthung des Klebers nach Martin<sup>4</sup>), W. Crum<sup>5</sup>), Hanon<sup>6</sup>), Bodard<sup>7</sup>), Scheurer-Rott<sup>6</sup>), die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln nach dem specifischen Gewichte nach Fresenius und Schulze<sup>9</sup>), Stohmann<sup>10</sup>) u. A., die Fabrikation der Stärke aus Sago, Mais und Reis, aus Rosskastanien nach dem Verfahren von de Callias<sup>11</sup>). In Bezug auf die Fabrikation von Dextrin führt der Berichterstatter an, dass man in einigen Fabriken die Stärke anstatt mit Salzsäure oder Salpetersäure mit einer organischen Säure (Milchsäure) mische und sie dann wie gewöhnlich trockne und röste. So bereitetes Dextrin soll sich durch ein grösseres Verdickungsvermögen auszeichnen <sup>12</sup>).

Giordane <sup>13</sup>) empfiehlt die gemeine Trichterglitze (*Pancratium maritimum*), welche überall am Ufer des Mittelmeeres wächst, zur Gewinnung von Stärke. Die Knollen enthalten 8 bis 12 Proc. davon.

<sup>1)</sup> Die Construktion dieser Maschine ist Dingl. Journ. CLXIX p. 255 beschrieben.

<sup>2)</sup> R. Schmidt, Dingl. Journ. CLXIX p. 257; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1368.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 145 bis 147.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1862 p. 395.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1860 p. 502.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1861 p. 594.

<sup>7)</sup> Wagner, Handbuch der Technologie, Bd. V p. 662.

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1860 p. 501.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1858 p. 280 u. 281.

<sup>10)</sup> Jahresbericht 1859 p. 328.

<sup>11)</sup> Jahresbericht 1862 p. 398.

<sup>12)</sup> Jahresbericht 1858 p. 282.

<sup>13)</sup> Génie industriel, 1863 Juin p. 306; Dingl. Journ. CLXIX p. 400; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1519.

Giroud-Dargou<sup>1</sup>) sucht die Enthülsung des Getreides dadurch zu befördern und den Ertrag an Mehl zu erhöhen, dass er das Getreide vor der Mahloperation in Kalkmilch macerirt.

In Bezug auf das Mühlwesen sind im Laufe des Jahres 1863 folgende Abhandlungen erschienen: C. Kohn<sup>2</sup>) beschreibt Tou aillons Maschine zum Schärfen der Mühlsteine; P. Morisseau<sup>3</sup>) construirte eine Maschine zu gleichem Zwecke; J. Ross<sup>4</sup>) (in London) liess sich eine Mahlmühle mit konischen Steinen (für England) patentiren; G. Lucas<sup>5</sup>) beschrieb ein verbessertes Beutelzeug, ebenso H. Fischer<sup>6</sup>); Venot<sup>7</sup>) (in Paris) eine Luftzuführung bei Mahlgängen (die Lüftung wird durch die Windungen einer im Läuferauge angebrachten Schraube bewerkstelligt, durch welche man einen kalten Luftstrom leitet). Die Mühlen auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 wurden von M. Rühlmann<sup>8</sup>) geschildert.

## Brotbereitung.

Brotbereitung mit Kohlensäure<sup>9</sup>). In der Bäckerei der "Assistance publique" in Paris <sup>10</sup>) ist ein Versuch mit 200 Kilogrun. Mehl nach dem genannten Verfahren ausgeführt worden; das Brot (aërated bread) hatte einen guten, obgleich etwas faden Geschmack, war gut gegangen (poros) und hatte einen leichten safrangelben Ton, welcher nach ein oder zwei Tagen wieder verschwand. Das Brot war im frischen und altbackenen Zustand gleich gut, und wenn sein Geschmack auch nicht so angenehm als der mancher Brotsorten erschien, so war es dennoch sicher besser als  $^9/_{10}$  des französischen Brotes. Zugleich würde durch die von den Erfindern angenommene Ersparniss

<sup>1)</sup> Giroud-Dargou, Compt. rend. LV p. 915; Dingl. Journ. CLXX p. 317.

<sup>2)</sup> C. Kohn, Verbandl. des niederösterreich. Gewerbevereins 1863 p. 594; Dingl. Journ. CLXX p. 92.

<sup>3)</sup> P. Morisseau, Génie industriel, 1863 Oct. p. 169; Dingl. Journ. CLXXI p. 117.

<sup>4)</sup> J. Ross, London Journ. of arts, 1863 Febr. p. 84; Dingl. Journ. CLXVIII p. 256; Polyt. Centralbl. 1863 p. 525.

<sup>5)</sup> G. Lucas, Dingl. Journ. CLXVII p. 19. 6) H. Fischer, Dingl. Journ CLXIX p. 258.

<sup>7)</sup> Venot, Génie industriel, 1863 Avril p. 192; Dingl. Journ. CLXIX p. 169; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1612.

<sup>8)</sup> Amil. Bericht über die Londoner Ausstellung; Berlin 1863; Bd. II p. 330.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1858 p. 294 n. 295; 1861 p. 361.

<sup>10)</sup> Technologiste, Février 1863 p. 250; Polyt. Centralbl. 1863 p. 975.

von 20 Proc. eine wesentliche Preisermässigung eintreten können. Die Redaktion des "Technologiste" bemerkt dazu, dass das Gebäck eigentlich nicht Brot, sondern Biscuit zu nennen sei; denn bei beiden finde eine analoge Bereitungsweise statt, bei dem Biscuit verrichte der Wasserdampf dasselbe, was bei dem Dauglish'schen Verfahren die Kohlensäure bewirke; der fade Geschmack beweise ferner, dass die Fermentation des Teiges nicht blos den Zweck habe, das Brot porös zu machen, sondern auch Zucker zu bilden und einen Theil desselben in Alkohol umzuwandeln, wodurch dem Gebäck ein angenehmer Geschmack und Geruch ertheilt wird; und dass endlich die safrangelbe Färbung des Dauglish'schen Brotes von dem Cerealin herrühre, welches auch schlecht fermentirtes (auf gewöhnliche Weise bereitetes) Brot gelb, gut fermentirtes Gebäck aber braun färbt.

J. A. Barral<sup>1</sup>) hat das Brot aus mehr denn 150 Pariser Bäckereien, mehreren Bäckereien der Banlieue, der Bäckerei der Assistance publique au place Scipion, endlich Landbrot, im Ganzen 36 verschiedene Sorten untersucht. Die Rinde des Brots betrug 24 (15 bis 42) Proc., die Krume 76 Proc.; die Rinde enthielt 8,67 bis 35,44 Proc. Wasser, die Krume 33,16 bis 49,20 Proc., das ganze Brot 31,19 bis 46,9 Proc. Die Rinde enthält immer mehr Stickstoff, als die Krume, die trockene Rinde nämlich im Mittel 2,37 Proc., die Krume 1,93, die noch wasserhaltige Rinde 1,97, die Krume 1,06 Proc. Zugleich ist die Rinde leichter löslich in Wasser als die Krume. gebackenes Brot ist also viel nahrhafter, als schlecht ausgebackenes. -Das von der Prüfektur von Paris billiger als Bäckerbrot verkauste Brot der Bäckerei Scipion enthält meist 150 Proc. des Bäckerbrotes stickstoffhaltiger Substanz. Der in Wasser lösliche Theil der Brotrinde enthält 7 bis 8 Proc. N. der der Krume nur 2 bis 3 Proc. Die grosse Löslichkeit der Rinde beruht auf einer Umwandlung des Glutens bei einer Temperatur von 200 bis 2200, nicht sowol aber auf der von Payen hervorgehobenen Ueberführung der Stärke in Dextrin. Setzt man in Glasröhren eingeschlossenes Gluten einer Temperatur von 2200 aus, so verflüssigt sich das Gluten nach einigen Augenblicken unter Entwickelung von Kohlensäure. Die dabei erhaltene braune. eigenthümlich riechende Flüssigkeit rengirt stark alkalisch und ihr Filtrat giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, mit Alkalien und Alkohol dagegen keinen.

S. de Luca<sup>2</sup>) untersuchte Brot aus Pompeji, welches am 9. August 1862 beim Ausgraben eines Backofens in der Menge von

<sup>1)</sup> J. A. Barral, Compt. rend. LVI p. 834 u. 1118.

<sup>2)</sup> S. de Luca, Compt. rend. LVII p. 475-479; ferner p. 498-501.

76 Broten à 500 bis 600 Grm., 4 à 700 bis 800 Grm. und 1 à 1204 Grm. gefunden worden war. Die Untersuchung ergab;

	I.	II.	ш.	IV.	v.
Wasser	23,0	20,3	21,1	**	19,6
Kohlenstoff	34,3	27,2	39,0	,,	,
Wasserstoff	8,4	6,5	4,3	,,	77
Stickstoff	2,6	2,8	2,8	,	,,
Sauerstoff	24,4	30,0	10,2	,	
Asche	7,2	13,2	16.6	16,9	11.8

Die mittleren Theile des Brotes enthielten die meiste organische Substanz, die äusseren Partien die meiste Asche. In Getreide, bei demselben Bäcker gefunden, von dem das Brot herrührte, fand sich

Wasser	22,1
Kohlenstoff	53,7
Wasserstoff	3,4
Stickstoff	2,3
Sauerstoff	4,3
Asche	14,2
	100,0

Es hatte zwar seine ursprüngliche Form beibehalten, enthielt jedoch weder Kleber, noch Fett, noch Stärkemehl, noch Zucker.

M. Rühlmann') berichtet über die Brotmaschinen auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 (Vicar's Knetmaschine und Oefen, Menge- und Knetmaschine von Stevens, Knetmaschine von Boland, Knetmaschine und Backofen von Rolland<sup>2</sup>), Drouot's Backsystem).

Zur Nachweisung von Alaun und Kupfervitriol im Brote verfährt man nach E. A. Hadon<sup>3</sup>) auf, folgende Weise<sup>4</sup>):

1) Zieht man alaunhaltiges Brot mit Wasser aus, so geht in die Wasserlösung zwar die Schwefelsäure (deren Auffindung aber wenig entscheidet) nicht aber die Thonerde über; letztere bleibt vielmehr — wahrscheinlich als phosphorsaure Thonerde — im Rückstande. Eingeäschert liefert derselbe eine in Salpetersäure lösliche Asche. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, filtrirt und behandelt mit Chlorammonium, so fällt die Thonerde nieder.

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung; Berlin 1863; Bd. II; n. 340.

<sup>2)</sup> Das Preisgericht (von zollvereinsländischen Juorrs waren anwesend v. Steinbeis, Karmarsch, Rühlmann und Wagner) besichtigte am 6. Juni 1862 den in Betrieb gesetzten Rollan d'schen Backofen (unfern des Ausstellungsgebäudes in Brompton) und war mit seinen Leistungen in jeder Hinsicht zufrieden.

<sup>3)</sup> E. A. Hadon, Chemical News 1862 p. 146; Répert. de chim. appl. 1863 p. 33; Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 97.

<sup>4)</sup> Eine frühere Mittheilung Hadon's siehe Jahresbericht 1857 p. 253.

Begreiflicherweise kann dieses Verfahren, Thonerde nachzuweisen, wie Kuhlmann 1) diess früher empfohlen, auch direkt auf das Brot angewendet werden. - 2) Befördert man die Einäscherung des Brotes durch Zusatz von Salpeter, so geht beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein grosser Theil der Thonerde als Thonerdekali in Lösung über. - 3) Lässt man Stücke alaunfreien und alaunhaltigen Brotes mit frisch bereiteter verdünnter Blauholzabkochung 12 Stunden lang in der Art in Berührung, dass das Brot in der in einem offenen Gefässe enthaltenen Flüssigkeit schwimmt, so bemerkt man nach geschehener Einwirkung, dass das alaunfreie Brot nur oberflächlich blass orangeroth gefärbt ist, während das alaunhaltige bis zu einer gewissen Tiefe Purpurfarbe angenommen hat. Diese Reaktion trat noch deutlich bei einem Brote ein. welches im Pfund 5.7 Grains Alaun enthielt. - 4) Brot, welches im Pfund 10 Grains Kupfervitriol enthielt, gab an Wasser nur wenig Kupfersalz ab; nach vollständiger Erschöpfung nahm der Rückstand - nach bekannter Art durch Eintauchen in Blutlaugensalzlösung geprüft - eine entschieden röthliche Färbung an. - 5) Kupfervitriol enthaltendes Brot, mit Blauholzabkochung behandelt, zeigt dieselbe Färbung wie alaunhaltiges Brot. -6) Ungegohrenes, durch grösseren Sodazusatz alkalisch rengirendes Brot kann mit Blauholzabkochung nicht geprüft werden. - 7) Es ist zu vorliegendem Zwecke besser, die letztere mit gewöhnlichem, kohlensauren Kalk enthaltendem Brunnenwasser als mit destillirtem Wasser zu bereiten.

#### Zucker.

Rübenzuckerfabrikation in Oesterreich. In der jüngsten Campagne (1861 bis 1862) waren in der österreichischen Monarchie im ganzen 126 Rübenzuckerfabriken im Gange. Diese Fabriken haben in dieser Campagne 13,876,721 Centner Rüben verarbeitet, auf eine Fabrik kamen also durchschnittlich 110,132 Centner. In der vorhergehenden Campagne (1860 bis 1861) betrug die verarbeitete Rübenmenge 14,195,851 Centner, also 319,130 Centner mehr, und hat somit die Rübenzuckerproduktion Oesterreichs in der letzten Campagne, was die verarbeitete Rübenmenge betrifft, gegen die vorletzte Campagne um 2 Proc. abgenommen. Die Steuer, welche diese Fabriken bezahlten, hat in der Campagne von 1860 bis 1861 im ganzen 5,865,999 fl. österr. Währung, von 1861 bis 1862 aber 5,246,125 fl. österr. Währ. betragen. Die einzelnen Länder waren

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1857 p 253.

bei der Rübenzuckerindustrie in der letzten Campagne folgendermaassen betheiligt. Böhmen verarbeitete am meisten, nämlich: 6,182,559 Centner, Mähren 3,581,138 Centner, Ungarn 2,030,567 Centner, Schlesien 1,292,751 Centner, Oesterreich 477,021 Centner und schliesslich Galizien 311,685 Centner.

Renner<sup>1</sup>) theilt mit, dass die Rübenzuckerfabrikation sich auch in mehreren Staaten der nordamerikanischen Union (z. B. Illinois) Bahn zu brechen beginnt.

A. Payen<sup>2</sup>) berichtet über die Zuckergewinnungsverfahren von A. Reynoso<sup>3</sup>) und Perier und Possoz<sup>4</sup>). Was das erstere Verfahren betrifft, so muss nach den Angaben Reynoso's der schwefligsaure Kalk stets mit einer solchen Menge Aetzkalk angewendet werden, dass die Söfte stark alkalisch bleiben, und wird auch dieses Salz in mehreren Zuckersiedereien der Insel Cuba mit bestem Erfolge angewendet. Es bedarf zur Vervollständigung dieser Angaben Reynoso's nur noch einer Mittheilung von seiner Seite über die Art, wie man die Inkrustationen in den Verdampfpfannen, namentlich wenn dazu geschlossene Apparate benutzt werden, vermeiden kann; im Uebrigen scheint die Methode günstige Verhältnisse zu bieten.

Perier und Possoz haben dagegen eine besondere Methode für die Behandlung des Zuckerrohrsaftes angegeben, welche in der Anwendung des neutralen schwefligsauren Natrons besteht und jede Inkrustation beim Verdampfen unter dem verminderten Druck von 0.5 bis 0.9 Atmosphären vermeiden soll. In dieser Beziehung wurden von der Commission folgende Versuche mit Otahaiti - Zuckerrohr, welches von Cuba gekommen war, angestellt. 4500 Grm. Rohr gaben beim zweimaligen Walzenpressen 3270 Grm. Saft von einem spec. Gewicht = 1078 (10,50 B.) bei 150 C. Zu 1000 Grm. dieses Saftes wurden in der Kälte 2 Grm. Kalk zugesetzt und so viel Kohlensäure durchgeleitet, bis die gelbliche Färbung verschwand; nach dem Aufkochen und Filtriren wurde in die klare Flüssigkeit Kohlensäure geleitet und nach und nach 3 Grm. Kalk (mit dem zehnfachen Gewichte Wasser abgelöscht und vermischt, wie bei allen diesen Versuchen) zugesetzt; sobald Kalkwasser einen Ueberschuss von Kohlensäure anzeigte, wurde dieser durch Kochen entfernt und die Flüssig-

<sup>1)</sup> Renner, Dingl. Journ. CLXVIII p. 237.

<sup>2)</sup> A. Payen, Compt. rend. LVII p. 78 (vergl. auch Compt. rend. LVI p. 85 u. 301); Dingl. Journ. CLXX p. 64; Moniteur scientif. 1863 p. 589; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1650; Chem. Centralbl. 1864 p. 171.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 406 (vergl. auch Compt. rend. LVI p. 46 u. 260; Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 532; Dingl. Journ. CLXX p. 63; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1649).

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1862 p. 417.

keit filtrirt. Nachdem auf diese Weise der Kalk entfernt war, wurden die kohlensauren Alkalien fast gänzlich durch schweslige Säure (12 Kubikcent. einer Lösung von 3 Proc. Gehalt) zersetzt. Der Sast wurde nun bis zur Zuckerprobe, d. h. bis zu einem Siedepunkt von 115°C., eingedampst, und die Krystallisation durch Zufügung von 1 Grm. Zucker eingeleitet. Das Kochen auf freiem Feuer ging leicht von statten, die klare und wenig gefärbte Flüssigkeit ergab eine regelmässige und sehr schön krystallisirte Masse. Man sieht, dass bei diesem Versahren aller Kalk entsernt wird und dass es sich für die Siedereien eignet, welche in geschlossenen Apparaten mit Lustleere kochen und alle Inkrustationen vermeiden müssen.

Perior und Possoz haben diese Methode noch dadurch vereinfacht, dass sie die Scheidung mit dem in den Colonien selten hinreichend reinen Kalk umgehen; dies wird durch Hinzunahme einer Art Klärung vor der Verdampfung zum ursprünglichen Verfahren mit schwesligsaurem Natron bewirkt. Dieses ursprüngliche Versahren. wie es für die kleinen Siedereien in den Colonien bei Anwendung von ossennen Pfannen und freiem Feuer bestimmt ist, entspricht den folgenden Versuchen, welchen die Commission beiwohnte: 1 Kilogr. des oben bezeichneten Sastes erhielt in der Kälte 4 Decigr. wasserfreies neutrales schwefligsaures Natron; die Lösung wurde in der Siedhitze unter steter Entfernung des Schaumes eingedampft; das Schäumen hörte bei einer Dichte von 18 bis 200 B. auf und der klar gewordene Saft blieb klar bis zur Probe; man erhielt so einen gelblichen hellen Syrup, jedoch war er etwas dunkler als der vorige. 1 Grm. Zucker gemischt, ergab er im Trockenschrank nach und nach eine regelmässige, obwol etwas weniger schöne Krystallisation als der frühere Versuch. Der Hauptvortheil dieses in den Colonien schon sehr verbreiteten Verfahrens besteht in seiner leichten Anwendbarkeit in den nicht mit Vacuumapparaten arbeitenden Siedereien. in den grösseren Fabriken bei geschlossenen Apparaten das Schäumen nicht möglich ist, so muss der Saft vor dem Kochen geklärt werden. Dies geschieht durch Zusatz von solchen Stoffen, welche im Safte mit dessen fremden organischen Bestandtheilen rasch unlösliche Ver-Dieses Ziel ist auf wohlfeile Weise besonders bindungen bilden. durch einen gewöhnlichen kalkhaltigen Thon erreicht worden (bestehend aus 68 kieselsaurer Thonerde, 30 kohlensaurem Kalk und 2 Magnesia, Eisenoxyd und Sand). Von diesem Thon reichen 1 bis 4 Theile auf 2 Theile neutrales schwefligsaures Natron für 5000 Liter Saft hin, um nach kurzem Kochen eine vollständige Klärung zu erhalten und die Säfte in den Apparaten bis zur Probe, ohne Schäumen und ohne Kalkinkrustation, verkochen zu können.

Perier und Possoz haben ferner vor der Commission Versuche

mit einem neuerdings verbesserten Verfahren für Rübenzuckerfabrikation ausgeführt. Die charakteristischen Merkmele dieses Verfahrens bestehen nicht allein in der bruchweisen Anwendung des Kalkhydrates und theilweisen Fällung desselben nach dem zweiten, dann gänzlichen Fällung nach dem dritten Zusatz, sondern auch in einer noch erhöhten Reinigung vermittelst einer theilweisen Saturation der gelösten kohlensauren Alkalien (mit reiner schwefliger Säure oder mit einem Gemisch von schwesliger und Schweselsäure), wobei die Menge der anzuwendenden Knochenkohle um 75 Procent vermindert wird. Gegenwart der Commission im Februar 1863 angestellten Versuche waren folgende: 7 Kilogr. etwas alterirter Rüben (weisse Sorte mit grünen und rosenrothen Köpfen) ergaben nach dem Reiben und Pressen 5250 Grm. Saft von 1040 spec. Gewicht. Bei 700 C. wurde derselbe mit 6 Tausendtheilen Kalk geschieden, indem bis zum ersten Anfang des Kochens erhitzt wurde; die filtrirte Flüssigkeit ist klar. aber von bräunlicher Broncefarbe. Zum Vergleich mit den übrigen Säften wurden von diesem geschiedenen Safte 1500 Grm. mit 1 Tausendtheil Kalk und dann mit überschüssiger Kohlensäure behandelt. der gekochten und filtrirten Lösung wurden 1000 Grm. bis zu einem Siedepunkt von 1150 C. verdampft, und der erhaltene braune, trübe und schleimige Syrup in einem Glase mit 1 Grm, Zucker (zum Einleiten der Krystallisation) hingestellt. 2500 Grm. desselben Saftes. nach der Scheidung obiger 5250 Grm. genommen, wurden nun mit 11/2 Tausendtheilen Kalk in kleinen Mengen in dem Maasse versetzt, als die Saturation mit Kohlensäure voranschritt: es bleiben zuletzt noch 3 Tausendtheile Kalk in Lösung. Dies erkennt man daran, dass ein Gemisch von 3 Kubikcent, titrirter Eisenchlorurlösung und 1 Kubikcent, Saft eine Flüssigkeit liefert, die mit einem Tropfen einer schwachen Lösung von rothem Blutlaugensalz einen grünen Flecken Man filtrirt nun den ganzen Saft, setzt nach und nach 4 Tausendtheile Kalk zu und lässt zugleich hinreichend Kohlensäure einströmen, um diese im Ueberschuss in die Lösung zu bringen, was man an dem Niederschlag, welchen Kalkwasser mit einer filtrirten Probe giebt, sofort erkennt. Der Saft wird nun kurze Zeit aufgekocht, und enthält dann keine bestimmbaren Mengen Kalk mehr, da eine abfiltrirte Probe mit kleesaurem Ammoniak nicht sofort einen Niederschlag giebt. Der klare und mehr als auf gewöhnliche Weise von fremden organischen Stoffen befreite Saft wurde nun vergleichsweise nach zweierlei Methoden behandelt: 1000 Grm., rasch bis zum Siedepunkt von 1150 C. verdampft, lieferten einen flüssigen Syrup von viel hellerer Farbe als derjenige der ersten Operation; er wurde mit 1 Grm. Zucker zum Krystallisiren hingestellt. Die anderen 1000 Grm. wurden zu acht Zehnteln mit einer wässerigen Lösung schwefliger Wagner, Jahresber, IX.

Säure von 3 Proc. Gehalt neutralisirt, wovon 15 Kubikcent. nothwendig waren, um den grössten Theil der kohlensauren Alkalien in schwesligsaure Salze zu verwandeln. Die Verdampfung, wie oben bewirkt, lieserte einen noch slüssigeren und weniger gefärbten Syrup, der ebenso zurückgestellt wurde. Alle drei krystallinischen Massen zeigten sich später ganz der Beschassenheit der Syrupe entsprechend, denn sie waren mehr und mehr krystallisirt und weniger gefärbt.

Es lassen sich hieraus folgende Schlüsse ziehen: 1) Bei der ersten Operation, welche der gewöhnlichen Scheidung entspricht, wodurch die stickstoffhaltigen und Pectinsubstanzen, welche durch Kalk fällbar sind, ausgeschieden werden und wobei eine unzureichende Menge Kalk und eine einfache Saturation mit Kohlensäure eine unvollkommene Reinigung bewirkt, verbleibt im Produkte noch eine grosse Menge fremder organischer, gefärbter oder sich färbender Substanzen, und zwar vermuthlich in Verbindung mit den unter diesen Verhältnissen nicht fällbaren 0,0008 Kalk.

2) Bei der zweiten Operation zeigte sich die nützliche Wirkung der beiden Kalkzusätze und der ersten theilweisen, dann gänzlichen Fällung mittelst Kohlensäure, durch die vollkommenere Entfernung der fremden gefärbten Substanzen und des Kalkes, der in der That nicht mehr durch Reagentien angezeigt wurde.

Wenn man bedenkt, dass der Niederschlag von koblensaurem Kalk bei einem geringen Kalküberschuss diese Stoffe mitreisst und sich bei fortschreitender Operation immer weniger färbt, so muss man mit Chevreul annehmen, dass der kohlensaure Kalk im Entstehungsmomente diese organischen Substanzen zu einer Art Lack bindet; ausserdem erleichtert die Alkalität der Lösung die Verbindung des atmosphärischen Sauerstoffs mit gewissen organischen Substanzen und mithin die Veränderung derselben; endlich können die allmäligen Kalk- und Kohlensäurezusätze diese specielle Veränderung zum Theil verhindern. Es ist klar, dass, nachdem die Flüssigkeit von den fremden Stoffen befreit ist, die zuletzt zugesetzte Kalkmenge mit dem noch vorhandenen Kalkrückstand durch den Ueberschuss an Kohlensäure gefällt wird, deren Wirkung nunmehr ungestört vor sich gehen kann.

3) Bei der dritten Operation waren die günstigen Reaktionen noch weiter ausgedehnt worden, indem (nach vollständiger Entfernung des Kalkes) 8 Zehntheile der kohlensauren Alkalien durch die schweflige Säure neutralisirt wurden, um die gewöhnlichen Wirkungen der Alkalität, nämlich die Bräunung in Folge der Gegenwart von etwas Glykose (Krümelzucker) und anderer leicht veränderlicher organischer Stoffe, dadurch zu vermeiden. In der Praxis ist es leicht, die 8 Zehntheile der kohlensauren Alkalien zu neutralisiren; man braucht

nur z. B. von 10 Hektolitern Saft 8 Hektoliter vollständig zu sättigen und dann die übrigen 2 Hektoliter zuzusetzen. Die schwefligsauren Alkalien verwandeln sich durch die Entfärbung selbst, welche sie bewirken, in schwefelsaure Salze; allein es könnten doch noch schwefligsaure Salze zurückbleiben und dem Zucker einen schlechten Geschmack ertheilen; die Erfinder umgehen diesen Uebelstand dadurch, dass sie zur Saturation ein Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure anwenden; es entstehen somit weniger schwefligsaure Salze und der Uebelstand verschwindet.

þ

Diese Saturation würde vielleicht ein neues Verfahren sein, wenn man, der Beschreibung der Erfinder entsprechend, dasselbe auf filtrirten Rübensaft nach einer einfachen Saturation des Kalkes durch überschüssige Kohlensäure anwendete. Es würde dadurch die Operation vereinfacht und die Anzahl der erforderlichen Geräthe vermindert Es wäre interessant, dieses Verfahren mit dem eben unter-In allen Fällen wird der gereinigte und neusuchten zu vergleichen. tralisirte Saft in den geschlossenen Verdampfapparaten concentrirt (in welchen keine Inkrustationen entstehen), bei 25 bis 260 Baumé uber Knochenkohle, wovon nur noch 1/2 erforderlich ist, filtrirt und endlich die Arbeit durch Kochen im Vacuum beendigt. Die von Perier und Possoz eingeführten Verbesserungen sind keine Versuche mehr; sie sind von mehr als 50 französischen Fabriken ange-Die erhaltenen centrifugirten und mit Syrup und dann mit Dampf gedeckten Zucker sind rein weiss und gleichen den bisher nur mit doppelter Filtration über die vierfache Kohlenmenge erhaltenen Produkten.

R. Riedel 1) berichtet über die Ergebnisse des vorstehenden Verfahrens, welche sich bei der Anwendung desselben in der Zuckerfabrik von A. L. Sombart & Comp. in Ermsleben und in der Halle'schen Zuckersiederei-Compagnie herausgestellt haben. Das Urtheil ist ein durchaus günstiges.

C. Stammer<sup>2</sup>) beschreibt die Ergebnisse seiner Versuche zur Gewinnung von Zucker aus Rübenmelasse mittelst Strontian oder Kalk und Spiritus. Aus diesen hat sich die Möglichkeit herausgestellt, durch Anwendung von Strontian und Spiritus den grössten Theil des Melassenzuckers in eine solche Verbindung überzuführen, dass er daraus wie aus dem filtrirten dicken Saste abgeschieden werden kann; ferner zeigte sich, dass die gekalkte Masse

2) C. Stammer, Dingl. Journ. CLXVII p. 136 u. 207; Chem. Centralbl. 1863 p. 589.

<sup>1)</sup> R. Riedel, Dingl. Journ. CLXVII p. 216; Polyt. Centralbl. 1863 p. 333; Chem. Centralbl. 1863 p. 589.

unter gewissen Umständen durch Alkohol in eine verhältnissmässig zuckerreiche und in eine sehr zuckerarme sich scheiden lasse. Wegen der technischen Einzelnheiten ist auf das Original zu verweisen. C. Stammer¹) hat ferner das Verhalten des Rübenbreies zu Kalk und Weingeist untersucht. Der uns zur Verfügung gestellte Raum gestattet uns nicht, die letztere Abhandlung, wenn auch nur auszugsweise, mitzutheilen. Es sei mithin auf Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation verwiesen.

A. Nugues, Denimal und A. Billet<sup>2</sup>) suchen den Zucker aus der Melasse in Form von Zuckerkalk zu gewinnen, welchen sie mittelst Alkohol abscheiden. Bei einer Temperatur von 70 bis 100° setzt man auf 100 Kilogr. Melasse von 40° 12 bis 15 Kilogr. zu Brei gelöschten Kalk und 2,5 Vol. Alkohol (auf 1 Vol. Melasse) zu. Der Zuckerkalk scheidet sich sofort als hellgelbe körnige Masse ab, die bei 70 bis 90° mit ½ Vol. Alkohol gewaschen wird. Nach der Fällung wird der Alkohol abdestillirt, wobei eine Schlempe zurückbleibt, die auf Salze (Potasche) verarbeitet wird. Der Zuckerkalk wird der Einwirkung von Dampf ausgesetzt, welcher allen Alkohol wegnimmt, und hierauf mittelst Kohlensäuregas zersetzt. Er lässt sich auch vortheilhaft zur Läuterung des Rübensaftes statt des gewöhnlichen Kalkes verwenden.

Anwendung des Baryts in der Zuckerfabrikation. Im Jahre 1850 hat bekanntlich Dubrunfaut<sup>3</sup>) den Baryt zur Zuckergewinnung und namentlich seine Anwendung für die Melassen empfohlen. Man hat indessen Abstand von dieser Methode genommen, weil man fürchtete, es werde in den Syrupen oder im Zucker etwas Baryt bleiben, und Baryt ist ein starkes Gift. Die Berichte über die Ergebnisse der Londoner Ausstellung von 1862 <sup>4</sup>) theilen nun mit, dass diese Industrie jetzt nach Polen, Russland und Oesterreich gedrungen sei und sich grosse Anerkennung bei Verarbeitung der Melassen verschafft habe. Delaune und Tilloy-Delaune in Courrières, Pas-de-Calais, welche den Barythandel in der Hand haben, (vergl. d. Jahresbericht p. 336), hatten auf der Industrie-Ausstellung

2) Répert. de chim. appl. 1863 p. 85.

4) Delaune und Tilloy-Delaune, Répert. de chim. appl. 1863 p. 116; Dingl. Journ. CLXVII p. 398; Polyt. Centralbl. 1863 p. 286; Chem. Centralbl. 1863 p. 588.

<sup>1)</sup> C. Stammer, Dingl. Journ. CLXIX p. 148.

<sup>3)</sup> Bericht von Gaultier de Claubry über das neue Verfahren im Journ. de pharm. (3) XVII p. 379; London Journ. of arts 1850 p. 229; Dingl. Journ. CXVII p. 136; siehe auch Varrentrapp, Amtl. Bericht über die Londoner Industrieausstellung von 1851; Bd. I p. 316.

in London Produkte' der Zuckergewinnung mittels Baryt aufgestellt. Der aus England bezogene kohlensaure Baryt wird gepulvert, mit Kohlenpulver gemengt und in einem Flammenofen geglüht, wodurch er in Aetzbaryt übergeht. Dieser wird noch heiss mit Wasser behandelt und liefert eine Lösung von 30 bis 320 B., welche siedend heiss zu der auf 70 bis 800 erhitzten Melasse gegossen wird. etwas mehr als 1 Aeq. Baryt, damit die Zuckerverbindung vollständig unlöslich sei. Diese bildet sich sofort beim Vermischen der Lösungen; sie wird in hölzerne Gefässe gebracht und ausgewaschen, wodurch der Zuckerbaryt schon fast rein zurück bleibt. Derselbe wird nun mit Kohlensäure zersetzt, die Zuckerlösung abfiltrirt, der kohlensaure Baryt abgepresst, die Presskuchen nochmals mit Wasser angefeuchtet und abermals gepresst. Die Zuckerlösung wird dann durch Beutelfilter gegossen und zur Entfernung des noch durin enthaltenen geringen Antheils von kohlensaurem Baryt unter Umrühren mit verdünnter Schwefelsaure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dadurch wird der Baryt in unlöslich schwefelsauren Baryt verwandelt, der, selbst wenn er in grosser Menge in dem Zucker bliebe, durchaus unschädlich sein würde. saure Reaktion wird nun sofort mit Kalkmilch beseitigt. Man lässt aber die Flüssigkeit noch über ein Filter von 1 Meter Durchmesser und 4 Meter Höhe fliessen, welches gestossenen rohen Gyps enthält. Hierdurch würde die Flüssigkeit schon ohne weitere Anwendung von Schwefelsäure vom Baryt befreit werden. Man filtrirt nun abermals durch ein Beutelfilter, verkocht bis 35 bis 360 B. (heiss gemessen) und filtrirt über Knochenkohle, worauf das gewöhnliche Verfahren ein-Die Laugen werden mit Kohlensäure behandelt, um den Baryt vollständig zu fällen, sämmtlicher kohlensaurer Baryt aber wird getrocknet und wieder in Aetzbaryt umgewandelt. Die von Baryt befreite Lauge verarbeitet man auf Pottasche.

De la une u. Co. fertigen ausserdem kohlensauren Baryt (für Glashütten), schwefelsauren Baryt (Blanc fixe), essigsauren Baryt (für Färbereien statt des Bleizuckers) und Chlorbarium (als Mittel gegen Kesselstein). Um die Transportkosten zu verringern, versenden sie den Baryt als Hydrat mit 1 Aeq. Wasser. Sie gewinnen dies Hydrat, indem sie die Lösung durch die aus den Reverberiröfen abgehende Hitze verdampfen und darauf die genügend concentrirte Lauge in ähnlichen Gefässen weiter behandeln, wie sie zur Darstellung von geschmolzenem Kali- oder Natronhydrat benutzt werden. Man giesst das geschmolzenem Hydrat in passende Gefässe und erhält es auf diese Weise in leicht zu verpackender Form. In der genannten Fabrik werden täglich 1000 Kilogr. Barythydrat gefertigt und kosten 100 Kilogr. 40 Fr. Die Verarbeitung der Melassen wird da, wo es die Transportkosten erlauben, sehr vereinfacht, wenn die betreffenden Fabriken ihren Aetzbaryt

aus einer solchen Fabrik beziehen und den erzeugten kohlensauren Baryt als Presskuchen wieder dorthin abgeben.

L. Kessler 1) beschreibt Verbesserungen in der Rübenzuckerfabrikation 1). Zunüchst empfiehlt er, den Rübenbrei nicht, wie jetzt geschieht, auszupressen, sondern den Saft durch Wasser daraus zu verdrängen; er breitet die fein zerriebenen Ruben auf einem grossen Filter gleichmässig 10 bis 15 Centimeter hoch aus und sprengt reines Wasser oder die verdunnte, von früheren Auswaschungen herrührende Flüssigkeit darüber. Die zuerst ablaufende Flüssigkeit wird gesondert aufgefangen; sie ist sehr concentrirt. Der Verf. erhielt aus 100 Kilogr. Rübenbrei 110 Kilogr. von solchem verdünnten Saft, welche aus 88 Kilogr. reinem Zuckerrübensaft und 22 Kilogr. Wasser bestand; die Ausbeute an concentrirter Lösung wird noch um 5 bis 6 Kilogr. vermehrt, wenn man die verdünnten Waschwässer zum Verdrängen benutzt. Die Flüssigkeiten, welche man nach der concentrirten Saftlösung gewinnt, werden entweder destillirt, oder. wie schon erwähnt, zum Auslaugen von frischem Rübenbrei verwendet. Diese Filter zeichnen sich vor den Pressen dadurch vortheilhaft aus. dass sie ein zehn Mal geringeres Anlagecapital und zu ihrem Betriebe sechs bis sieben Mal weniger Handarbeit und gar keine bewegende Kraft erfordern.

Was die Läuterung des Zuckersaftes mittels Kalk betrifft, auf deren mehrfache Mängel hingewiesen wird, so schlägt der Verf. vor, den Kalk durch Magnesia zu ersetzen, welche Basis alkalisch genug ist, um das Pectin in Pectinsäure umzuwandeln, aber in Folge ihrer Unlöslichkeit und Unfähigkeit, sich mit dem Zucker zu verbinden, den Saft neutral bleiben lässt. Ein Ueberschuss derselben ist unschädlich, und da sie die Farbstoffe niederschlägt, ohne dass sich dieselben später wieder lösen können, wie beim Kalk, so wird die Entfärbung durch Knochenkohle überflüssig. Der Verf. nimmt auf 100 Theile Zuckerrüben 1½ Theil Magnesia, vertheilt dieselbe in einem Theile des Saftes und fügt ungefähr den vierten Theil davon dem übrigen Saft zu, um diesen zu neutralisiren; erhitzt hierauf diesen und setzt noch vor dem Sieden den Rest der Magnesia in Zwischenräumen von einigen Minuten zu; die weitere Klärung wird wie gewöhnlich be-

<sup>1)</sup> L. Kessler, Compt. rend. LVI p. 132; Bullet. de la société d'encouragement, 1863 p. 505; Dingl. Journ. CLXVIII p. 291; Polyt. Centralbl. 1863 p. 765; Polyt. Notizbl. 1863 p. 198; Chem. Centralbl. 1863 p. 586.

<sup>2)</sup> Kesslers Arbeit ist in kurzem Auszug wiedergegeben im Répert. de chim. appl. 1863 p. 84 und dabei hervorgehoben, dass K.'s Vorschläge nichts Neues brächten. Hierauf entgegnet Kessler im Répert. de chim. appl. 1863 p. 252, dass das Princip der Verdrängung und die Anwendung der Magnesia in seinen Vorschlägen allerdings neu seien.

wirkt, der Saft abgezogen und verkocht. Die geringe Menge Magnesia, welche der Syrup enthält, hat keinen Einfluss auf dessen Geschmack. Der Verf. zieht iedoch vor. den mit Magnesia behandelten Saft noch mit einer geringen Dosis Kalk (ungefahr einem Hundertel einer Kalkmilch von 150 Dichte) zu kochen. Der Kalk wird, nachdem er bei dem Eindampfen die Umwandlung des Rohrzuckers verhindert hat, aus der bis auf eine Dichte von 20 bis 250 concentrirten Zuckerlösung durch ein Fettsäurefilter wieder entfernt. Ein solches besteht aus groben Koks- oder Sandsteinpulver, welches mit ungefähr 15 Proc. seines Gewichts Oelsäure 1) getränkt ist. Lässt man den kalkhaltigen Syrup hindurch fliessen, so bildet sich unlöslicher ölsaurer Kalk, welcher in den Poren jener porösen Substanzen festgehalten wird, so dass die Zuckerlösung vollkommen klar und neutral abläuft. Das Filter lässt sich leicht durch Behandlung mit Salzsäure und Auswaschen des gebildeten Chlorcalciums wieder beleben, und falls es durch Schmutz und fremde Substanzen verstopft sein sollte, durch Aufrühren der oberen Schicht und Abgiessen schnell reinigen. Diese Methode, den Kalk aus den Zuckerlösungen abzuscheiden, verdient vor denjenigen mittels Kohlensäure und mittels Thierkohle den Vorzug, denn sie erlaubt auch aus concentrirteren Zuckerlösungen den Kalk vollständig abzuscheiden und dabei ein völlig klares Filtrat zu gewinnen; man ist also bei Anwendung derselben im Stande, die Verdampfung der kalkhaltigen Syrupe weiter zu treiben, als dies bisher geschehen konnte. Nachdem die Zuckerlösung das Fettsäurefilter passirt hat, schmeckt sie, abgesehen von einem schwachen Oelgeschmack, welcher beim Verkochen bald verschwindet, rein zuckerartig. Die Verkochung und die weiteren Operationen geschehen auf gewöhnliche Weise. Die Zuckerkrystalle bilden sich vollkommen; der Syrup ist schwach gelb gefärbt. erwähnt der Verf., dass man in den Salzrückständen der Salinenwässer und des Wassers des Meeres und der Salzseeen eine unerschöpfliche Magnesiaquelle besitze, welche diese Substanz zu so niedrigen Preisen liefern werde, dass es nicht nöthig sei, dieselbe aus den Fabrikationsabfällen wieder zu gewinnen, dass die letzteren aber ihres Gehaltes an Ammoniak und Phosphorsäure wegen ein werthvolles Düngemittel abgeben werden.

J. Renner<sup>3</sup>) hat eine Abhandlung veröffentlicht über sogenannte feuchte Zucker<sup>3</sup>), worunter man solche raffinirte Zucker versteht, welche nach vollständigem Trocknen in der Trockenstube,

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresbericht 1859 p. 343, wo über die Anwendbarkeit der Oelsäure zum Entkalken des Zuckersaftes gesprochen wird.

<sup>2)</sup> J. Renner, Dingl. Journ. CXVIII p. 143-153.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1861 p. 413.

dem Einflusse der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit aufnehmen, ihre Festigkeit verlieren und - bei hohem Grade des Uebels - zu einer bröcklichen Masse zerfallen. Der nicht feuchtem Zucker eigene hohe Glasklang fehlt feuchten Broten fast immer. Als Grund des Feuchtwerdens ergab sich weder Chlorcalcium noch Chlornatrium, sondern das Vorhandensein von intervertirtem Zucker. Zucker mit 0.041 Proc. Intervertzucker besitzt hohen Klang, mit 0,25 bis 0,29 noch Klang, mit 0,31 dumpfen Klang, mit 0,040 Proc. ist der Zucker ganz klanglos. Verf. bespricht ferner die Verhältnisse, unter denen feuchtwerdender Zucker sich bildet, die er auf die Agentien Wasser, Säuren und Wärme zurückführt, welche den Rohrzucker in intervertirten Zucker überzuführen Der Fabrikant wird daher alle Verhältnisse vermeiden vermögen. müssen, unter welchen sich im Verlaufe des Processes der ganzen Zuckerfabrikation aus Rohrzucker Intervertzucker bildet, er wird darauf zu sehen haben, dass neue alkalische Rohrzuckerlösungen dem Einflusse der Knochenkohle ausgesetzt werden und dass die Filtrate die Filter noch immer alkalisch verlassen; es sind zum Filtriren ferner nur sorgfältig durch Gährung u. s. w. gereinigte und geglühte Filterkohlen anzuwenden. Ein unverhältnissmässig langer Aufenthalt der nicht trocknen Brote auf dem Boden bei einer zum Ablaufen des Syrups nothwendigen hohen Temperatur von 25 und mehr Graden kann ebenfalls zur Bildung von Intervertzucker Veranlassung geben. In der Trockenstube selbst kann durch zu hohe Temperatur (über 500 C.) eine Art Schmelzprocess des Zuckers an der Oberfläche des Brotes stattfinden; es bildet sich durch Austrocknen der letztern eine glasige Rinde rings um die ganze Zuckermasse, welche mit Hartnäckigkeit wochenlang das vollständige Austrocknen der innern Zuckerpartien verhindert.

G. Panten 1) hat das von K. Stammer 2) construirte Chromoskop zur Ermittelung der Farbe von Zuckern, Syrupen etc., so wie der Entfärbungskraft der Knochenkohle auf seine Brauchbarkeit zu technischen Zwecken geprüft (die Versuche erstreckten sich auf Melasse, Deckklärsel, Rohzucker, Syrupgemisch, Bestimmung der Entfärbung durch Filtration, Vergleich der entfärbenden Kraft von drei Kohlen) und dasselbe höchst brauchbar und vortheilhaft befunden.

R. Köhler 3) suchte durch Construction eines Automaten für die Retouren des Vacuum - Doppelbodens eine bessere Ausnutzung des beim Kochen im Doppelboden des Vacuum-Apparates befindlichen Dampfes zu bewirken. Es sei auf die mit Abbildung des Automaten versehene Abhandlung verwiesen.

<sup>1)</sup> G. Panten, Dingl. Journ. CLXX p. 391-396.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 417.
3) R. Köhler, Dingl. Journ. CLXX p. 97.

E. T. 1) beschreibt eine verbesserte Vorrichtung zum Ablassen von Rübensaftproben aus dem Vacuumapparat, durch welche es dem Arbeiter möglich gemacht ist, oft und schnell die Grädigkeit des Saftes zu prüfen. Wir verweisen auf die Abhandlung, in welcher die Vorrichtung abgebildet ist.

M. Rühlmann<sup>2</sup>) giebt im Amtl. Bericht über die Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der daselbst ausgestellt gewesenen Zuckermaschinerien und Apparate (Zuckerrohrwalzwerke, Centrifugalapparate, Vacuumapparate).

Dufournet<sup>3</sup>) fertigt Zuckerformen aus Pappe, welche den Vortheil der Leichtigkeit, des bequemen Lösens, der Vermeidung aller Rostflecke haben und dabei so dauerhaft sind, dass sie gegen Blechformen 60 Proc. Ersparnisse gewähren.

Evrard<sup>4</sup>) empfiehlt die Rübenmelasse erst auf Salpeter (vergl. d. Jahresbericht p. 304) und dann erst auf Potasche oder auch Cyan zu verarbeiten.

C. Stammer 5) liefert in einer ausführlichen Abhandlung Beiträge zur Kenntniss der Verlustquellen bei der Zuckerfabrikation. I. Verlust an Steuer durch die den Rüben anhängenden Erd- und Wassertheile. Man hat oft vorgeschlagen, die Rüben vor der Steuerverwiegung vom Wasser und von dem letzten, auch bei gutem Waschen haften bleibenden Schmutze sorgfältiger zu befreien, um so den Theil der Steuer zu ersparen, welcher auf diese Weise für fremde Körper bezahlt werden muss. Wenn auch die vollständige Entfernung des Schmutzes kaum im Grossen ausführbar sein dürfte, so liesse sich doch das Wasser durch längeres oder kürzeres Liegenlassen der gewaschenen Rüben in mässig warmen Räumen leicht beseitigen. aber auch dieses Verfahren nicht ohne besondere Einrichtungen und Kosten ausführbar ist, so muss vor Allem bestimmt werden, welcher Nutzen daraus zu erzielen ist; eine Untersuchung über die Menge Feuchtigkeit, welche gewaschene Rüben in verschieden warmer Luft und in verschiedenen Perioden abgeben, erscheint daher um so mehr von Interesse, als es bisher an Angaben darüber fehlte und selbst gering scheinende Wasserverluste bei der Höhe der verarbeiteten Rübenmenge schliesslich einen nicht unerheblichen Betrag ausmachen müssen. Die Versuche hat der Verf. auch über längere Zeiten ausgedehnt und

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. CLXX p. 267; Polyt. Centralbl. 1864 p. 335.

<sup>2)</sup> Amtl. Bericht über die Ausstellung zu London; Berlin 1863; Bd. II p. 343.

<sup>3)</sup> Jahresbericht der Zuckerfabrikation von Scheibler u. Stammer, Bd. I p. 425; Dingl. Journ. CLXX p. 160; Polyt. Centralbl. 1864 p. 76.

<sup>4)</sup> Evrard, Compt. rend. LVII p. 376; Polyt. Centralbl. 1864 p. 288.

<sup>5)</sup> C. Stammer, Dingl. Journ. CLXX p. 121.

dabei höhere Temperaturen angewandt, als solche in der Fabrikpraxis vorkommen werden; die Resultaté schienen ihm aber von anderem Gesichtspunkte interessant genug, um sie hier ebenfalls mitzutheilen.

1) Zehn Stück Rüben, nach dem Waschen und Putzen, mit noch so viel anhängendem Wasser und Schmutz, wie sie eine gewöhnliche, gedrängte Fabrikation liefert, und so, dass man sie als mittelschmutzig bezeichnen kann, wogen 222 Loth; nach dem sorgfältigsten Reinigen mit Wasser und Bürste wogen sie noch 219,5 Loth. Hierauf wurden sie mit einem Tuche abgetrocknet und hatten nun ein Gewicht von 219 Loth. Sie wurden fernerhin in einem mässig erwärmten Raume (von 15—18° C.) während 30 Stunden frei hingelegt und wogen hiernach 216 Loth; 8 Tage später betrug ihr Gewicht noch 202 und weitere 8 Tage später noch 172 Loth.

Hiernach beträgt der an diesen Rüben befindlich gewesene nasse Schmutz 1.15 Proc. und die ausserdem noch vorhandene äussere Feuchtigkeit 0,22 Proc., zusammen also 1,37 Proc., eine Menge, die gewiss gering erscheint. Indessen ergiebt diess für jeden Kasten (von 5 Centner) versteuerter Rüben zwar nur 6,8 Pfund, welche unnöthig versteuert werden, im Ganzen aber auf 100 Centner den Betrag von etwa 10 Sgr. Die übrigen oben mitgetheilten Zahlen zeigen einen weiteren Verlauf von 1,35 Proc. in 30 Stunden, was zu dem oben Gefundenen addirt 2,7 Proc., entsprechend einer Steuer von 20 Sgr. für 100 Centner ergiebt. In 8 Tagen waren verdunstet, einschliesslich des anfangs durch Abtrocknen entfernten Wassers, 7,65 Proc. des ursprünglichen Gesammtgewichtes, entsprechend 1,9 Thlr. Steuer für 100 Centner Rüben. Zusammen betrug also der Schmutz und das durch Abtrocknen und Stägiges Liegenlassen in mässig warmer Luft entfernbare Wasser (auf 222 Loth 20 Loth) 9 Proc. oder für 100 Centner Rüben 2.25 Thir. Hierbei ist allerdings die den Rüben anhängende Erde mitgerechnet: bei den folgenden Versuchen ist daher auf diese keine Rücksicht genommen und nur der Wasserverlust in verschiedenen Perioden bestimmt worden. Dabei waren die Riiben von derselben Beschaffenheit und die Luft von derselben Wärme wie vorher.

2) Zehn Rüben wogen nach dem Waschen und gewöhnlichen Putzen 228 Loth. Sie wurden ohne weitere Reinigung zum Trocknen hingelegt, und hatten nach 30 Stunden ein Gewicht von 222 Loth. Diese noch etwas schmutzigen Rüben hatten also durch Austrocknen 2,63 Proc. verloren, entsprechend einem Gewicht von 13,15 Pfd. auf jeden Kasten von 5 Centner, oder einem Steuerverluste — auf 100 Centner — von 0,66 Thlr. Nach weiteren 8 Tagen war das Gewicht auf 198 Loth gesunken, entsprechend einem Gesammtwasserverlust von 13,1 Proc. oder einer Steuer von 3,26 Thlr. auf 100 Centner Rüben. Um zu prüfen, ob die oberflächlich getrockneten Rüben beim

nochmaligen Behandeln mit Wasser, dieses nicht etwa wieder rasch aufnehmen, wurden 5 Stück von denen, welche 14 Tage gelegen hatten, in Wasser gebracht; sie nahmen nach kurzem Verweilen darin und Abputzen jedoch nicht merklich an Gewicht zu; nach einem sechsstündigen Einweichen hatten sie ihr Gewicht erst um 4,4 Proc. vermehrt. Gewöhnliches Abwaschen würde also den stattgefundenen Trockenverlust kaum beeinflussen.

Hiernach wurden noch einige Versuche über den Verlust angestellt, welchen die Rüben beim Trocknen in etwas grösserer Wärme erleiden, und dabei zugleich die etwaigen Aenderungen in der Saftbeschaffenheit geprüft.

- 3) Gewaschene und geputzte Rüben, wie sie auf die Steuerwaage kommen, wurden im Kesselhause einer Wärme von 49°C. ausgesetzt. Von den frischen Rüben ergaben sechs Stück einen Saft von 12,6 Proc. Ball. und eine Polarisation von 10,51 (entsprechend einem Quotienten von 83,3 Proc.). Nach 4 Stunden war das Gewicht der Rüben von 70 auf 68 Pfd., nach 8 Stunden auf 65,5 Pfd., nach 24 Stunden auf 56,5 Pfd. gesunken. Der Saft ergab nun ein spec. Gewicht von 17,1 Proc. Ball., eine Polarisation von 13,9 und mithin einen Quotienten von 81,2 Proc.
- 4) Ungewaschene und ungeputzte Rüben, so wie sie vom Felde kommen, wurden derselben Temperatur ausgesetzt; sie wogen vorher 70 Pfd., nach 4 Stunden 65 Pfd., nach 8 Stunden 58,5 Pfd., nach 24 Stunden 50 Pfd.
- 5) 95 Pfd. Rüben, mit der Hand möglichst gereinigt, ungewaschen, wogen, nachdem sie derselben Temperatur 8 Stunden ausgesetzt waren, 81 Pfd. und nach 24 Stunden 71 Pfd.
- 6) Um mit Sicherheit den Unterschied zwischen den frischen und oberflächlich getrockneten Rüben zu erkennen, wurde eine einzelne gereinigte Rübe mitten durchschnitten, die eine Hälfte frisch, die andere erst dann untersucht, als sie durch Trocknen auf einem warmen Ofen 35,5 Proc. ihres Gewichtes verloren hatte. Die frische Hälfte ergab einen Saft von 14,7 Proc. Ball. und 12,8 Proc. Zuckergehalt, mithin von einem Quotienten von 87,08 Proc. Die getrocknete Hälfte wurde gerieben und das Reibsel mit seinem halben Gewichte heissen Wassers vermischt und dann ausgepresst. Der Saft wog 13,6 Proc. Ball. und polarisirte 12,0 Proc., entsprechend einem Quotienten von 88,2 Proc. Berechnet man diese auf den unverdünnten Saft der getrockneten Rübe, so ergab sie 20,4 Proc. Ball., 18,0 Polarisation, und einen Quotienten von ebenfalls 88,2. Die Berechnung des Saftes der frischen Hälfte nach dem Grade des Eintrocknens würde nur 19,6 Proc. Ball. und 17,1 Proc. Polarisation liefern.

Indem es einstweilen unentschieden bleiben muss, worin diese

Abweichung begründet ist, kann man immerhin aus diesem Resultate schliessen, dass die Rübe durch ein gelindes Eintrocknen oder Abwelken bei nicht zu hoher Temperatur und während nicht zu langer Zeit keine schädliche Veränderung ihres Saftes zu erleiden hat.

Die Resultate sämmtlicher Versuche sind in folgender Tabelle zur leichteren Uebersicht zusammengestellt. Dass diese Zahlen nur annähernde Werthe darstellen, die je nach Umständen mehr oder weniger Abweichungen erfahren können, ist schon oben bemerkt; doch werden sie hinreichen, um bei der Beurtheilung, ob das eine oder andere Verfahren zum Abtrocknen der Rüben von Vortheil sein kann, einen Anhalt zu bieten.

A. Gewöhnliche Temperatur von 15-180 C.

Versuch.	Bezeichnung der Rüben.	Entsprechend auf 100 Cent Durcl sorgfältige R zu entfer		Wasserverlust u. entsprechender Steuer betrag für 100 Centner Rüben					
		Durch ige Reini entfernen	<b>5</b> 0	nach 30	Stunden	nach 8 Tagen			
		igung	Steuer	Wasser.	Steuer.	Wasser.	Steuer.		
1	Rüben von den Putztischen	Proc. 1,37	Thlr. 0,33	Proc.	Thir. 3,4	Proc. 7,65	Thir.		
2	Ebenso	-		2,63	6,6	13,1	3,20		

B. Temperatur von 490 C.

Versuch.	Bezeichnung der Rüben.	Wasserverlust und entsprechender Steuerbetrag für 100 Centner Rüben							
uch.		nach 4 Stunden		nach 8 Stunden		nach 24 Stunden			
		Wasser.	Steuer.	Wasser.	Steuer.	Wasser.	Steuer.		
3	Gewaschen u	Proc.	Thlr.	Proc.	Thlr.	Proc.	Thlr.		
	geputzt	2,8	0,7	6,4	1,6	19,3	4,82		
4	Ungereinigt	7	1,75	16	4,0	29	7,25		
5	Mit der Hand geputzt	_		14,7	3,67	25	6,25		

II. Verlust an Rüben durch die unvollkommene Saftgewinnung beim einfachen Auspressen. Die Bestimmung dieses Verlustes kann nur dann einen praktischen Werth haben, wenn sie im Verhältniss zu dem wirklich in den Rüben, und zwar im Durchschnitt der ganzen verarbeiteten Masse, enthaltenen Zucker und zu dem im Scheidesafte gewonnenen Produkt direkt ausgeführt wird. Es gehört dazu ferner, dass zur Bestimmung solche Produkte dienen, wie sie im grossen, einige Zeit hindurch sorgfältig beobachteten Betrieb entfallen, und dass, wenn zweierlei Verfahren, hier also einfaches und zweifsches Auspressen. vergleichsweise geprüft werden sollen, die Probearbeiten mit parallelen Zuckerbestimmungen in ganz gleicher Weise und so bald nach einander vorgenommen werden, dass mit Bestimmtheit anzunehmen ist, dass alle einschlagenden Umstände bei den zwei Arbeitsweisen möglichst dieselben waren und diese in ihren Resultaten also direkt vergleichbar sind. Diese Gesichtspunkte waren bei der Probearbeit maassgebend, deren Resultate hier mitgetheilt werden sollen; sie wurde gegen Ende der Campagne 1861-62 in der Absicht ausgeführt, einen Vergleich des Zuckerverlustes beim gewöhnlichen einfachen Pressen mit demjenigen beim zweimaligen Pressen nach vorhergegangenem Maischen der Presslinge mit Wasser, aufzustellen. Das einmalige Pressen geschah unter starkem Wasserzulauf auf die Reiben und zwar mit kräftigem. Vorpressen und grosser Hauptpresse bester Construktion; beim zweimaligen Pressen wurde nach der hinlänglich bekannten Methode -Maischen mit der Schlickeysen'schen Patent-Maischmaschine. Saftlauf der Nachpressen auf die Reiben - gearbeitet; jede Arbeitwurde längere Zeit fortgesetzt und bei den Versuchen unmittelbar nach einander ausgeführt. Während die Einrichtung getroffen war, dass alle Produkte bis zur Füllmasse und dem daraus erhaltenen Rohzucker (erstes Produkt) getrennt blieben, konnte doch auf Gleichheit aller Fabrikationsumstände gerechnet werden. In beiden Fällen waren sowohl sämmtliche Pressen, als auch sämmtliche Arbeitskräfte in Anwendung, nur wurde natürlich bei Versuch I, mit einmaligem Pressen, auf allen Pressen Rübenbrei, mithin eine grössere Menge Rüben als bei Versuch II, mit zweimaligem Pressen, verarbeitet. Diese Einrichtung bot den Vortheil, dass die Arbeitskosten die gleichen für beide Arbeiten sind, und also dieser Faktor gar nicht in Rechnung zu ziehen ist, was diese wegen der sonst gerade hierbei kaum vermeidlichen Unsicherheit sehr vereinfacht. Verschieden waren nur die Mengen der verarbeiteten Rüben und das Produkt an Presslingen und Saft oder an Füllmasse, alles Faktoren, welche verhältnissmässig leicht und sicher zu ermitteln und zu vergleichen sind.

Die während der Versuchsarbeiten vorgenommenen Ermittelungen begreifen wesentlich folgende drei Punkte: Zuckerbestimmung für den

Durchschnitt der verarbeiteten Rüben, dessgleichen für die entfallenen Presslinge, und endlich für den erhaltenen Scheidesaft. Die Menge der Rüben und der Presslinge ergab das Gewicht derselben. die des Scheidesaftes die Zahl der Scheidepfannen. Da diese letzteren im Laufe des grösseren Betriebes stets möglichst voll genommen werden, so kann ihre Zahl wol mit hinreichender Genauigkeit als Maass für den Scheidesaft gelten. Uebrigens wurden die Resultate durch die Bestimmung der Füllmasse und des Rohzuckers I Produkts controllirt. Die Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben geschah dadurch. dass in regelmässigen kurzen Zwischenräumen Proben von Rübenbrei. ohne jeden Zulauf, gleichzeitig an allen Reiben genommen, sorgfältig gemischt, mit einer starken Presse ausgepresst und specifisches Gewicht und Polarisation von dem erhaltenen Saft ermittelt wurden. sümmtlichen so gewonnenen Resultate für jede Versuchsarbeit nur wenig unter einander abweichen, so kann wol für jede Probe der Durchschnitt dieser Zahlen als der wahre Gehalt des unvermischten Rübensastes angeschen werden. Die Zuckermenge in den Presslingen wurde durch mehrmals in jeder Schichte angestellte Untersuchung einer Probe bestimmt, welche von sämmtlichen Pressen gleichzeitig entnommen und gut gemischt worden war. Die Zuckerbestimmung geschah in gleichförmiger Weise: Digestion der zerkleinerten Presslinge mit dem doppelten Gewicht siedenden Wassers, Auspressen mit einer Presse von einer Kraft = 8/9-9/10 der hydraulischen Pressen, Multiplikation der Polarisation des erhaltenen Saftes mit 3.

Um den wirklichen Gehalt des in die Scheidepfannen gelangten Saftes mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln, wurde von jeder einzelnen Pfanne, sobald sie vollgelaufen war, eine Probe zurückgestellt: bei der damals herrschenden Kälte konnten alle diese Proben, ohne Veränderung zu erleiden, bis zu ihrer Untersuchung aufbewahrt werden, welche mit dem aus gleichen Theilen einer grösseren Anzahl Proben gemischten Durchschnittsmuster von Zeit zu Zeit bei der Normaltemperatur vorgenommen wurde. Auf diese Weise dürften die schliesslich erhaltenen Durchschnittszahlen mit Recht für den mittleren Gehalt des Saftes der sämmtlichen Scheidepfannen jeder Versuchsarbeit gelten und als solche in Rechnung kommen. Mit Uebergehung der einzelnen erlangten Zahlen folgen hier die gewonnenen Resultate in möglichster Uebersicht. Dieselben sind sämmtlich auf eine Verarbeitung von 100 Centner Ruben mit einmaliger Pressung und die damit in gleicher Zeit und mit gleichen Kosten stattgefundene Verarbeitung von 89 Centner Rüben bei zweimaligem Pressen berechnet.

	Versuch I.	Versuch II.
Verarbeitete Rüben	100 Ctr.	89 Ctr.
Durchschnittsgehalt des reinen Saftes Ball.	13,45 Proc.	13,60 Proc.
Polar.	10,87 "	11,20 "
Gehalt der Rüben (unter Annahme von 95 Proc. Saft) Ball.	10.77	10.00
95 Proc. Saft) Ball. Polar.	12,77 ,	12,92 "
In Arbeit wurden also genommen an Zucker	10,33 " 10,33 Ctr.	10,64 " 9,47 Ctr.
Erhalten an Presslingen	17,5 Ctr.	15,5 Ctr.
Dies entspricht in Proc. der Rüben	17,5 Proc.	17,47 Proc.
Durchschnittsgehalt der Presslinge an Zucker	7,43 Proc.	8,59 "
Mithin Gesammtzuckergehalt derselben	130,0 Pfd.	55,6 Pfd.
Erhalten an Scheidesaft: Pfannen	4,33	4,26
Mittlerer Gehalt dieses Saftes. Ball.	10,56 Proc.	10,14 Proc.
Polar.	8,51	8,32
Es wurde also erhalten an Zucker, ausgedrückt	1	
in Pfannenprocenten	36,86	35,44
Also aus 1 Ctr. Zucker d. Rüben: Pfannenproc.	3,57	3,74
und aus 1 Ctr. Rüben ebenso	0,369	0,398

Wenn nun schon einige Angaben dieser Uebersicht den unzweifelhaften Vortheil des Versuches II gegen I erkennen lassen, so ist dieser doch weiterhin durch Zahlen wenigstens annähernd auszudrücken. Eine ganz genaue Feststellung ist natürlich wegen der unvermeidlichen und auch hier bemerkbaren Verschiedenheit der Rüben nicht ausführbar; indessen wird das Folgende für technische Schätzung schon ausreichend sein. Um die gewonnenen Produkte vergleichen zu können, sind sie auf Rüben von gleichem Zuckergehalte zu beziehen; es sind daher zu diesem Zwecke die 100 Centner Rüben von 10,33 Proc. auf solche von 10,64 Proc. zu reduciren, und haben daher nur 97,09 Centner in Rechnung zu bringen. Es wurden in diesem Sinne bei I 8,09 Centner mehr verarbeitet; dafür wurden in den Scheidepfannen mehr erhalten 1,42 Pfannenproc, Zucker; da nun aus den 97 Centnern Rüben 36,86 Pfannenproc. Zucker erhalten wurden, so entspricht 1 Centner dieser Rüben nach dieser Reduktion 0,38 Pfannenproc., die mehr erhaltenen 1,42 Pfannenproc. also einem Mehr von 3,74 Centner Rüben im Scheidesaft. Der Verlust bei Versuch I gegen Versuch II (einmaliges gegen zweimaliges Pressen) beträgt also (in Rüben von 10,64 Proc. ausgedrückt) 8,09 - 3,74 oder 4,35 Centner auf jede verarbeitete 100 Centner Rüben. (Wäre die Reduktion auf gleichartige Rüben nicht vorgenommen worden, so würde natürlich der Verlust noch grösser erscheinen, doch ist hier absichtlich die Berechnung so gestellt worden, dass der Verlust mindestens zu dieser Höhe mit Sicherheit anzunehmen ist). Hiernach ist der tägliche Verlust für jede Verarbeitung einfach zu berechnen, denn die bezeichnete Rübenmenge wird ohne allen Nutzen geopfert, indem ihr Aequivalent an Zucker in den Presslingen der Zersetzung unterworfen wird. Allerdings werden dafür mehr Rüben verarbeitet, und der Nutzen, dass die Campagne früher beendet werden kann, ist manchmal nicht abzuläugnen; allein es findet hiernach ein solcher Rübenverlust statt, dass von den mehrverarbeiteten nur der kleinere Theil (etwa 46 Proc.) als wirklich in die Fabrik gelangend zu betrachten ist. Ein derartiger Verlust dürfte aber doch nur äusserst selten durch die Verlängerung der Campagne entstehen, und in solchem besonderen Falle ist dann eine eigene Berücksichtigung der etwaigen Umstände geboten.

Diese Rechnung wird durch die Betrachtung der Presslinge bestätigt. Die obige Tabelle zeigt, dass bei I eine fast 2½ mal so grosse Zuckermenge in die Presslinge gelangte als bei II, obwol die verarbeitete Rübenmenge nur in einem kleinen Verhältniss vergrössert war. Mehr verarbeitet worden sind nämlich nach obiger Rechnung bei I 8,09 Centner (reducirte Rüben). Verloren ist in den Presslingen so viel Zucker, wie in 12,22 Centner Rüben enthalten sind, während bei II nur 5,21 Centner auf diese Weise verloren wurden. Während also bei I 8,09 Centner mehr verarbeitet wurden, gingen 7,01 Centner mehr verloren. Die eigentliche Mehrverarbeitung betrug hiernach also nur 1,08 Centner auf 100 Centner verarbeitete Rüben, ist fast also so gut wie illusorisch.

In Bezug auf den Verlust durch die Presslinge liefern die oben angegebenen Zahlen u. A. noch folgende Vergleiche:

	Versuch I.	Versuch II.
Verloren an Zucker nach dem Gewichte der		
Rüben *	1,300 Proc.	0,625 Proc.
Also bei I mehr als bei II	•	
in Procenten vom Rübengewicht	0,675	
in Procenten vom Verlust	108	
Verlust an dem in Arbeit genommenen Zucker	12,6 Proc.	5,9 Proc.
Also bei I mehr	6,7 "	

Zum anderweitigen Vergleich der Resultate, ohne Rücksicht auf die Arbeitskosten und nur nach der Produktion aus gleichen Rübenmengen, giebt der Verf. hier noch eine Zustammenstellung der Produkte

für 100 Centner Rüben in beiden Fällen folgen, soweit die betreffenden Zahlen nicht schon aufgestellt worden sind.

	Versuch I.	Versuch II
Bei einer Verarbeitung von	100 Ctr.	100 Ctr.
kam in Arbeit: Zucker	10,33 Ctr.	10,64 Ctr.
Erhalten wurde an Saft: Scheidepfannen	4,33	4,78
Mittlerer Gehalt dieses Saftes: Polar.	8,51	8,32
Also erhalten an Zucker: Pfannenprocente	36,86	39,77
Mithin auf 100 Ctr. mehr	_	2,91
Erhalten an Presslingen	17,50 Ctr.	17,47 Ctr
Worin Zucker	130.0 Pfd.	62,5 Pfd.
Mithin mehr		67,5 Pfd.

Da der Saft der Rüben beim II. Versuche 10,6 Proc., der verdünntere in den Scheidepfannen 8,3 Proc. Zucker enthielt, so berechnet sich der Wasserzulauf zur Maische auf ungefähr 28 Proc. vom Gewicht des frischen Rübenbreies, oder auf das 1,6 fache des Press-Hieraus, wie auch schon aus dem Vergleich des lingengewichtes. Gehaltes beider Scheidesäfte ergiebt sich, dass eine bemerkliche Vermehrung des zu verdampfenden Wassers durch dieses Verfahren nicht stattgefunden hat und dass noch mancherlei Abweichungen vorkommen können, ohne dass diess geschehen würde. Der Wasserlauf auf die Maische ist bei dieser Maschine allein durch den Grad der Erschöpfung bedingt, welchen man erreichen will, und dieser lässt sich schon annähernd aus dem spec. Gewicht des Nachpressensastes beur-Um die Verdünnung des Scheidesaftes nicht empfindlich werden zu lassen, kann man die Schwere des Nachpressensaftes zweckmässig auf 3 bis 3,5 Proc. Ball. normiren. Dieser Saft ist kein allzusehr verdünnter, und verdünnt auch, wie obige Zeilen darthun, beim Auflaufen auf die Reibe, den Rübensaft nicht mehr, als dies der sonst übliche Wasserlauf thut. Bei Anwendung anderer Zerkleinerungsmaschinen für die Presslinge als die erwähnten, ist man dagegen erfahrungsmässig genöthigt, sich mit dem Wasserzulauf nach der Arbeit der Maschine zu richten und meistens mehr Wasser zulaufen zu lassen; es fällt dabei der Nachpressensaft sehr ungleich aus: der zuerst ablaufende ist leichter, der zuletzt aus der Presse kommende schwerer, was, wie ein Versuch zeigt, bei dieser Maischmaschine nicht der Fall Die Folge davon ist natürlich, dass man gegen letztere entweder eine geringere Erschöpfung der Rüben erzielt, oder ein grösseres Volumen Scheidesaft von geringerer Schwere erhält.

Was die unvermeidlichen Unterschiede betrifft, welche sich Wagner, Jahresber. IX.

zwischen den beobachteten und den wie üblich zu berechnenden Ergebnissen herausstellen, so ist zu bemerken, dass die hier mitgetheilten Zahlen nicht nur den unmittelbaren Ausdruck des Experiments im Grossen darstellen, sondern auch der gewöhnlichen Arbeit, und nicht einer mit ausnahmsweise sorgfältiger Genauigkeit angestellten Probearbeit entnommen sind, dass sie also jedenfalls für die Fabrikpraxis weit zuverlässiger sind als die mehr theoretischen Berechnungen, welche niemals alle Umstände einer laufenden Arbeit in Betracht ziehen können.

Es bleibt nun noch die Controlirung der durch die Presslinge und den Scheidesaft gewonnenen Resultate durch die Füllmasse und den daraus im I. Produkte erhaltenen Rohzucker. Der Saft wurde in beiden Fällen genau gleich behandelt, so dass die Verluste durch Kochen und Filtriren wohl als dieselben betrachtet werden können. Die Füllmasse wurde in Bastardformen erkalten gelassen und sowol ihr Gewicht, wie dasjenige des durch Ausschleudern gewonnenen Rohzuckers, durch direkte Wägung ermittelt. Aus dem Unterschiede der erlangten Füllmassengewichte konnte dann der erlittene Verlust an Rüben in ähnlicher Weise berechnet werden, wie dies für den Scheidesaft geschehen war, und wurde auch hierbei eine Zahl erlangt, welche als Ausdruck für den Reinverlust an Rüben von I gegen II in Anbetracht der Verhältnisse sehr nahe mit der oben angegebenen übereinstimmt. Dasselbe gilt für den ausgeschleuderten Rohzucker. Polarisation und Farbe der in beiden Fällen erzielten Produkte an Zucker und Syrup waren dabei so wenig von einander abweichend, dass hierdurch der bestimmte Nachweis geliefert war, dass durchaus keine Benachtheiligung der Säfte durch die Verarbeitung der Presslinge entstanden war. Hiernach wird es genügen anzuführen, dass im Vergleich zur Polarisation des Saftes bei Versuch II 0,43 Proc., und im Vergleich zur Polarisation der Rübe 0,45 Proc. mehr an Füllmasse erhalten war, dass bei Versuch II überhaupt 0,76 Proc. des Rübengewichtes mehr an Füllmasse entfielen, welche letztere Zahl sich in Anbetracht der Verschiedenheit der Saftpolarisation auf 0,44 Proc. vermindert, wenn die verarbeiteten Rüben, wie oben geschehen, auf gleichwerthige reducirt werden. Aehnliche Zahlen ergaben sich beim Vergleichen des Rohzuckers. Hiervon wurden auf 100 Centner Rüben bei II 0,52 Centner mehr als bei I erhalten, was sich, nach Reduktion auf gleichartige Rüben, schliesslich auf 0,36 Centner reducirt. sehr befriedigende Uebereinstimmung aller Resultate konnte als Beweis für die richtige Durchführung und genügende Vergleichbarkeit der beiden Versuchsarbeiten angesehen werden.

III. Verlust an Saft durch die Presstücher. Der Antheil Saft, welcher täglich zweimal in den Presstüchern in die Wäsche gelangt,

und somit gänzlich verloren geht, wird meistens sehr gering geachtet. Es dürfte auch schwer, wenn nicht unmöglich sein, denselben der Fabrikation zu erhalten. Wenn man indess eine auch nur annähernde Ermittelung dieser Saftmenge vornimmt, so wird das erzielte Resultat doch wenigstens jede Bemühung rechtfertigen, die dahin gerichtet ist, möglichst wenig, d. h. möglichst dünnen Saft in den Tüchern zu Bei einem vor mehreren Jahren angestellten Versuch während der gewöhnlichen Arbeit mit einmaligem Pressen wurde das Gewicht der sämmtlichen Presstücher einer Schicht, bevor sie zur Wäsche kamen, ermittelt, und dann durch einen Trockenversuch die darin befindliche Feuchtigkeit bestimmt und hiernach der verlorene Rübensaft berechnet. Es ergab sich, dass auf je 100 Centner täglich verarbeiteter Rüben in den Tüchern in runder Zahl 55 Pfd. Saft verloren werden; das entspricht — bei Annahme eines Saftes von nur 9 Proc. Zucker - rund 5 Pfd. Zucker, d. h. 0,05 Proc. vom Gewicht der Nimmt man auch an, dass von dieser dem verarbeiteten Rüben. Scheidesaft entgehenden Menge nur 2/3 wirklich gewinnbar wären, so ergiebt sich doch schon für die in einer Campagne verarbeitete grosse Rübenmenge ein erheblicher Gesammt-Zuckerverlust, so dass es sich wol der Mühe lohnt, demselben nach Möglichkeit zu begegnen.

Wenn man mit Maische und Nachpressen arbeitet, und das Format der Tücher es erlaubt, so ist es angezeigt, die Tücher der Hauptpresse, bevor sie in die Wäsche gebracht werden, einmal bei den Nachpressen zu verwenden, und so darin den stärkeren Saft der Hauptpressen durch den leichteren der Nachpressen zu ersetzen. Nimmt man für ersteren ein Gewicht von 11 Proc. Ball., für letzteren ein solches von 3 Proc. an, so ist zu erwarten, dass auf diese Weise in den Hauptpressentüchern nur 3/11 oder wenig über ein Viertel des Verlustes stattfindet, welcher sonst stattfände, wenn nämlich alle Tücher direkt zur Wäsche gelangten. Es bedarf dieses weiter keines Beleges, ist auch gewiss schon ein mehrfach angewendetes Verfahren, dessen Nutzen einleuchtend sein dürfte. Indessen mögen doch hier einige Zahlen Platz finden, welche darthun, dass der Saft der Nachpressen, wenn dabei Tücher aus den Hauptpressen benutzt werden, merklich schwerer ausfällt, als wenn dies nicht der Fall ist, dass also ein bemerklicher Saftgewinn hierdurch zu erzielen ist. Der Saft zweier Pressen, welche mit Brei aus der Presslingenmaische gleichzeitig und abwechselnd Tuch um Tuch gepackt worden und bei deren einer gebrauchte Tücher von der Hauptpresse, bei der anderen eben solche von der gleichen Nachpresse angewandt waren, wurde ununterbrochen vom ersten freiwillig ablaufenden bis zu dem zuletzt ausgepressten an beiden Pressen abwechselnd gewogen. So entstanden bei jeder Presse zwölf die Schwere des Saftes darstellende Zahlen, aus welchen zum leichteren Vergleich auch die Mittel von je 4 und 4 Wägungen gezogen wurden. Die Zahlen beziehen sich demnach auf gleiche Ablaufszeiten ohne Rücksicht auf die unterdessen abgelaufenen Saftmengen. Zu bemerken ist, dass der Versuch mit solchem Presslingenbrei angestellt ist, wie ihn eine ältere, jetzt nicht mehr angewandte Maischmaschine lieferte, wesshalb die starke Zunahme der Saftschwere während der Pressung nicht auffallen kann.

	I.	II.	
Wägung.	Tücher von den Hauptpressen.	Tücher von den Nachpressen	
1	2,5	1,0	
2	2,5	2,0	
3	2,7	2,1	
4	2,6	2,2	
	Durchschnitt 2,57	Durchschnitt 1,82	
5	2,7	2,4	
6	2,7	2,5	
7	2,8	2,5	
8	2,9	2,7	
	Durchschnitt 2,77	Durchschnitt 2,55	
9	2,8	2,7	
10	2,8	2,7	
11	3,1	2,8	
12	3,0	2,7	
	Durchschnitt 2,92	Durchschnitt 2,79	

Der Unterschied zeigte sich demnach deutlich, und, wie zu erwarten stand, anfangs grösser als gegen Ende der Pressung. Der erste Durchschnitt bei I ist 41 Proc., der zweite 10 Proc., der dritte 7 Proc. höher als der entsprechende bei II. Im Durchschnitt aller Wägungen war der Saft bei I um 17 Proc. schwerer als bei II.

IV. Zuckerverlust durch die Filtration. Es gilt als längst bekannt, dass die Kohle der Filter ausser den fremden Stoffen, welche sie zurückhalten soll, auch eine gewisse Menge Zucker zurückhält, welche nur durch ein unverhältnissmässig langes Absüssen und um den Preis der Wiederauflösung aller absorbirten Stoffe wieder zu erhalten ist. Das Wieviel? aber an Zucker, welches unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Fabrikation durch die Filtration verloren wird, ist, so viel dem Verf. bekannt, noch nicht mit Sicherheit bestimmt worden, wenigstens haben solche Ermittelungen noch nicht den Weg in die Oeffentlichkeit

gefunden, und es wird desshalb gewiss bald viel zu hoch, bald viel zu niedrig geschätzt. Es ist einleuchtend, dass gerade diese Bestimmung einen nur ganz speciellen Werth für die jedesmaligen Umstände ergeben kann. Die Menge des in einem Filter zurückbleibenden Zuckers ist abhängig von der Grösse des Filters, von der Beschaffenheit der Knochenkohle und des darüber gezogenen Sastes, von der Art der Absüssung, der Grenze, bis zu welcher sie fortgesetzt worden etc. Indessen haben derartige Ermittelungen doch auch ein allgemeines Interesse; geringe Abweichungen werden keinen grossen Einfluss auf das Resultat üben und es lassen sich auch in Bezug auf die eben erwähnten Umstände allgemeiner übliche Normen denken, für welche die gefundenen Zahlen direkt gelten können; kurz, es ist zu wünschen, dass recht viele Zuckerbestimmungen für die Kohle der abgesüssten Filter unter Angabe aller bezüglichen Verhältnisse bekannt werden Diese Zuckerbestimmung hat nur dann einen Werth, wenn sie direkt gemacht wird; eine Differenzbestimmung durch Berechnung des Saftes vor und nach der Filtration bleibt mit so viel Unsicherheiten und Fehlerquellen behaftet, dass ein sicherer Schluss aus derselben kaum statthaft sein dürfte. Die Untersuchung gebrauchter und abgesüsster Knochenkohle auf ihren Zuckergehalt ist aber nicht ohne Schwierigkeit. Der Verf. verfuhr dazu folgendermaassen: Aus der Mitte eines sorgfältig abgesüssten und auf diese Absüssung wie gewöhnlich geprüften Filters wurde eine grössere Menge Kohle entnommen und von derselben (nach Bestimmung der Feuchtigkeit in einer anderen Probe) ein Theil im feuchten Zustande möglichst fein gestossen, hiervon 100 Grm. abgewogen und mit viel Wasser wiederholt ausgekocht. Um die Zersetzung des in sehr verdünnter Lösung lange der Luft ausgesetzten Zuckers nach Möglichkeit zu verhindern, wurde während der ganzen Behandlung etwas Kalkmilch zugesetzt. Die erhaltenen Auszüge wurden nach und nach eingedampft und in der möglichst concentrirten Lösung nach dem Erkalten und Ansäuern mit Essigsäure der Zucker durch Polarisation bestimmt. Gelingt es auch kaum in derjenigen Zeit, in welcher das Ganze beendigt sein muss, eine wirklich vollkommene Erschöpfung der Kohle zu bewirken, so bietet doch die Concentration der sehr verdünnten Lösung ein Mittel wenigstens den extrahirten Zucker genau zu bestimmen, und es kann also jedenfulls die gefundene Menge als vorhanden gewesen sicher angenommen werden, während die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit, dass der Rückhalt noch grösser war, nicht ausgeschlossen bleibt. Untersucht wurde die Kohle eines Dünnsaftfilters von 3' Durchmesser, 15' Höhe und 60 Centnern Inhalt trockener Kohle. Das Absüssen war bis auf 0,3 Proc. fortgesetzt worden, und die Kohle lieferte bei der Controle ein ganz befriedigendes Resultat, so dass man das Filter als in bester

Weise abgesüsst betrachten kann. Die frisch aus diesen genommene Kohle enthielt 14,2 Proc. Feuchtigkeit.

100 Grm. feuchter (gleich 84,8 Grm. trockener) Kohle lieferten nach sorgfältiger Extraktion mit kalkhaltigem Wasser in der oben bezeichneten Weise, und nach dem Abdampfen der erzielten Lösung 115 Kubikcent., von einer Polarisation von 0,36 Proc. Zucker. Hieraus berechnet sich der Zuckergehalt für trockene Kohle auf 0,488 Proc. Um zu versuchen, ob die Kohle alles Zuckers beraubt worden sei, wurde sie nochmals mit viel Wasser ausgekocht, längere Zeit mit kaltem Wasser ausgewaschen, und die erhaltene Lösung wie vorher Es wurden so noch 20 Kubikcent, von 3.50 oder 0.92 Proc. Polarisation erzielt, was nach den gegebenen Verhältnissen weitere 0,217 Proc. für trockene Kohle ergiebt. Hieraus ist also zu schliessen, dass der Gehalt der ausgesüssten Kohle, auf Trockenzustand berechnet, 0,705 Proc. Zucker ausmacht. Es verbleiben demnach in einem Filter wie das in Rede stehende, bei jedesmaligem Absüssen 42 Pfd. Zucker. In einer Fabrik, wo solcher Filter für Dick- und Dünnsaftfiltration täglich nur 10 gebraucht und abgesüsst würden, betrüge hiernach der Zuckerverlust in denselben 41/5 Centner.

Der Zuckergehalt der Kohle lässt sich selbst noch unter Umständen nachweisen, bei welchen man dies nicht mehr für ausführbar halten sollte. Von derselben Kohle, welche zu den eben erwähnten Bestimmungen gedient hatte, gab eine auf dem Ofen getrocknete Probe bei der Untersuchung am folgenden Tage (in der bezeichneten Weise) noch sehr deutlich einen erheblichen Zuckergehalt zu erkennen, indem schon bei kurzer Auslaugung davon 0,33 Proc. erhalten wurden. Um zu versuchen, ob bei langsamerem oder länger fortgesetztem Absüssen vielleicht bemerklich weniger an Zucker verloren ginge, wurde ein wie gewöhnlich bis auf 0,2 bis 0,3 Proc. abgesüsstes Filter von der oben angegebenen Grösse, nach Beendigung des Absüssens, aber vor dem Ablassen des im Filter enthaltenen Wassers (welches sonst frei abläuft), eine Stunde stehen gelassen und hierauf erst das Wasser abgelassen und gemessen. Während des Messens wurden in gleichen Zwischenräumen Proben davon entnommen und das so gebildete Durchschnittsmuster des Wassers untersucht. Es waren im Ganzen abgelaufen 850 Quart. Von dem Durchschnittsmuster wurden 500 Kubikcent. im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand zu 25 Kubikcent, gelöst und diese Lösung polarisirt. Der gefundene Zucker betrug 0,235 Proc. der ursprünglichen Lösung. Rechnet man das Quart Wasser zu 2,3 Pfd., oder den Wasserinhalt rund zu 2000 Pfd., so berechnet sich hieraus der Zuckergehalt des abgelaufenen Wassers auf 4,7 Pfd., eine Menge, auf deren Gewinnung durch weiteres Absüssen um so eher verzichtet werden muss, als nach dem Vergleich des Zuckergehaltes mit der Gesammttrockensubstanz sich der Zuckerquotient der Lösung auf 63, also wenig besser als für Melasse stellt. Zugleich aber ist durch diesen Versuch der Beweis dafür geliefert, dass das Absüssen, wie es vorgenommen worden, ein sehr vollkommenes gewesen war, so wie dass zur Erschöpfung der Kohle, bezüglich der Zuckerbestimmung in derselben, das Auslaugen nach sorgfältigem Zerkleinern derselben und mit einer sehr grossen Menge Wasser geschehen muss.

M. Germain 1) (in Paris) construirte eine Maschine zum Zerkleinern des Zuckers, welche mit der Hand oder mittelst eines beliebigen Motors bewegt werden kann und dazu bestimmt ist, den Zucker, nachdem derselbe mit einer Säge in parallelepipedische Stücke zerschnitten worden ist, weiterhin gleichförmig zu zerkleinern. Ein Arbeiter zerkleinert mit dieser Maschine in einem Tage 150 Kilogramm zerschnittenen Zucker. Wir verweisen auf das Original.

J. Hanamann<sup>2</sup>) hat eine Abhandlung veröffentlicht über den angeblichen Kalkgehalt des im Handel vorkommenden Zuckers. Sie ist populärer Art und mehr für das grosse Publikum als für den Techniker bestimmt.

Fr. Anthon 3) beschreibt seine Methode zur Darstellung von reinem krystallinischen Stärkezucker4). Der erste Theil des Verfahrens bietet nichts Eigenthümliches dar, indem die Umwandlung der Stärke mittelst der Schwefelsäure nach irgend einer der bekannten Methoden und zwar in hölzernen Gefässen vorgenommen wird. auf diese Weise erhaltene und neutralisirte Saft wird nun je nach der mehr oder minder bewirkten vollständigen Umwandlung der Stärke in Zucker auf 38 bis 420 B. (siedend gewogen) abgedampft und in hölzernen Gefässen zum allmäligen Erstarren der Ruhe überlassen. Nachdem dies geschehen, wird die rohe Zuckermasse aus den Gefässen herausgenommen, in Presstücher eingeschlagen und stark ausgepresst. Der abfliessende Syrup wird immer wieder aufs Neue mit versotten und mit dem in den Presstüchern befindlichen Zucker folgende Manipulation vorgenommen: Bei möglichst geringer Temperatur, am besten in einem Wasserbade, wird der gepresste Zucker jetzt geschmolzen und bei 80 bis 1000 C. so lange im offenen Gefässe erhalten, bis die Concentration 43 bis 450 B. (heiss gewogen) erlangt hat. Ist dieser

<sup>1)</sup> M. Germain, Génie industriel, 1863, Février p. 93; Dingl. Journ. CLXVIII p. 169.

<sup>2)</sup> J. Hanamann, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 215.

<sup>3)</sup> Fr. Anthon, Dingl. Journ. CLXVIII p. 456; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1181; Polyt. Notizbl. 1863 p. 154; Chem. Centralbl. 1864 p. 144; Württemberg. Gewerhebl. 1863 p. 299.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1856 p. 358.

Zeitpunkt eingetreten, so lässt man den geschmolzenen Zucker erkalten, wobei man zuweilen umrührt und zwar um so öfter und um so länger, von je dichterem und kleinerem Korn man den Zucker erhalten will. Ist die Zuckermasse endlich auf 30 bis 35° C. abgekühlt, so wird sie in Formen gefüllt, darin bis zum völligen Festwerden gelassen. dann herausgenommen und in gelind geheizten Trockenstuben getrocknet. Ein Ablassen von Syrup (Melasse) findet nicht statt.

- J. J. Pohl<sup>1</sup>) giebt in seiner Schrift über das Gallisiren der Weine eine Methode der Prüfung des käuflichen Stärkezuckers.
- E. Monier<sup>2</sup>) stellte Untersuchungen an über die Veränderungen, welche der Zucker während des Kochens erleidet. Man kochte Lösungen von Rohrzucker (von Martinique) und Rübenzucker unter Ersatz des verdunstenden Wassers 10 Stunden lang und bestimmte hierauf mittelst alkalischer Kupferlösung den Gehalt an krystallisirbarem und unkrystallisirbarem Zucker. Er fand bei

·	krystallisirbarem Zucker	unkrystallisirbarem Zucker
Robrzucker: vor dem Kochen	61,3	1,70
nach "	35,0	28,60
Rübenzucker: vor "	61,8	0,20
nach "	60,9	1,10

Der Rohrzucker ist demnach in bedeutend grösserem Maasse in Fruchtzucker verwandelt worden, als der Rübenzucker; bei einer Dauer des Kochens von 14 Stunden wurde sogar die ganze Menge des Rohrzuckers umgewandelt, während zur völligen Ueberführung des Rübenzuckers eine viel längere Zeit erforderlich ist. Diese rasche Umwandelung des ausländischen Zuckers ist einer geringen Menge Säure zuzuschreiben, welche beinahe immer in diesen Zuckerarten, besonders in denen von Martinique, enthalten ist. Ein Kilogr. solcher Zuckerlösung von 350 B. erforderte 1,4 Grm. Kalk zur Sättigung der Säure. Eine Wiederholung des obigen Versuchs über die Umwandelung des krystallisirbaren Zuckers mit neutralisirter Rohrzuckerlösung ergab folgende Mengen der beiden Zuckerarten:

	krystallisirbaren	unkrystallisirbaren
	Zucker	Zucker
Vor dem Kochen	61,3	1,70
Nach "	57,6	5,40

Die Bildung des unkrystallisirbaren Zuckers ist also nach der Neutralisation der Lösung bedeutend gehemmt worden.

<sup>1)</sup> J. J. Pohl, Behelfe zum Gallisiren der Weine, Wien 1863 p. 65.

E. Monier, Compt. rend. LVI p. 663; Dingl. Journ. CLXIX
 147; Chem. Centralbl. 1863 p. 589.

C. Scheibler 1) macht Mittheilung über die Einwirkung des Lichtes auf eine intervertirte Rohrzuckerlösung. Zunächst hat er beobachtet, dass die bekannte Ausscheidung von Traubenzucker aus einer syrupdicken Lösung des intervertirten Rohrzuckers von der Einwirkung des Lichtes abhängig ist. Kocht man eine Rohrzuckerlösung kurze Zeit und möglichst bei Lichtabschluss mit einer geringen Menge Schwefelsäure, die man nach beendeter Einwirkung genau mittelst Aetzbarvtlösung entfernt, und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade rasch zu einem Syrup ein, so hat man im letzteren eine die Polarisationsebene des Lichtes links drehende Flüssigkeit, welche bei hinlänglicher Concentration nach einiger Zeit bekanntlich eine mehr oder weniger grosse Menge warziger Krystalle des rechts drehenden Traubenzuckers ausscheidet, während links drehender Fruchtzucker flüssig bleibt. Diese letztere Erscheinung bietet auch der gewöhnliche Honig der Bienen dar. Der Verf. hat nun gefunden, dass die vorerwähnte Zerlegung des durch Schwefelsäure modificirten Rohrzuckers in zwei verschiedene, die Polurisationsebene im entgegengesetzten Sinne drehende Zuckerarten lediglich nur unter Mitwirkung des Lichtes, nicht aber im Dunkeln vor sich geht, und dass die Schnelligkeit, mit der diese Zerlegung sich vollendet, abhängig ist von der Intensität dieser Lichteinwirkung, indem sie bei direktem Sonneulicht ungleich schneller erfolgt, als bei zerstreutem Tageslicht. und derselben im Dunkeln dargestellten, syrupdicken, intervertirten Rohrzuckerlösung wurden mehrere luftdicht verschliessbare Glasgefasse angefüllt, von welchen eines der Lichteinwirkung ausgesetzt wurde, während die übrigen in einem dunkeln Schranke verblieben. wenigen Tagen schon zeigten sich in dem dem Lichte ausgesetzten Gefässe Traubenzuckerkrystalle, die sich rasch vermehrten, während sich solche in den übrigen, dunkel aufbewahrten Gefässen nicht bilde-Zur näheren Bestätigung und Controle der gemachten Beobachtung wurde dann in grösseren Zeitpausen von diesen letzteren Gefässen abermals je eines der Lichteinwirkung ausgesetzt, wobei sich jedoch jedes Mal dasselbe Resultat herausstellte. In dem zuletzt übrig bleibenden, dunkel aufbewahrten Gefasse zeigten sich erst nach Verlauf von mehr als zwei Jahren einige spärlich am Boden auftretende Traubenzuckerkrystalle, offenbar weil mitunter beim Oeffnen des Präparatenschrankes zerstreutes Tageslicht einzudringen vermochte. mit der Ausscheidung von Traubenzucker vor sich gehende Verände-

<sup>1)</sup> C. Scheibler, Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte der Zuckerfabrikation von C. Scheibler und K. Stammer, Jahrg. I und II; Breslau 1863 p. 194; Dingl. Journ. CLXIX p. 379; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1518; Polyt. Notizbl. 1863 p. 294.

rung der Polarisationsgrösse konnte nicht beobachtet werden, doch wird der Verf. in dieser Beziehung noch weitere Untersuchungen anstellen. Schliesslich hebt derselbe hervor, dass in der vorbesprochenen Erscheinung auch der Grund liegen dürfte, weshalb die Bienen sorgfältig den Eintritt des Lichtes in ihr Gehäuse zu verhindern suchen, und jede von dem beobachtungsdurstigen Bienenzüchter absichtlich an diesem angebrachte Glaswand sofort mit einer Wachsschicht bekleiden, sicherlich damit der Honig in den Waben nicht krystallisire und so den Bewegungen der jungen Thiere hinderlich werde.

C. Kraut¹) theilt eine Untersuchung von Röders über Bienen honig mit, der von Bienen bereitet war, die ausschliesslich mit käuflichem Traubenzucker gefüttert worden waren. Es ergab sich, dass dieser Honig nur Rechtstraubenzucker enthielt. Dagegen enthielt Heidhonig nur Intervertzucker, d. h. Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker zu gleichen Atomen. Cubahonig (nicht ganz frisch) enthielt ausser Intervertzucker Rechtstraubenzucker überwiegend, aber auch wie der Heidzucker keinen Rohrzucker. Berücksichtigt man Buignet's Untersuchungen über den Zucker in den Früchten, so folgt daraus, dass die Bienen die Beschaffenheit des Zuckers, den sie zu Honig verarbeiten, nicht zu verändern vermögen, es sei denn, dass der von den Bienen gesammelte Rohrzucker eine Spaltung in Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker erlitte.

E. Brunner<sup>2</sup>) lieferte Beiträge zur Zuckerbestimmung mittelst der Fehling'schen Flüssigkeit. 1) Diejenigen Zuckerarten, welche aus der Kupferlösung Kupferoxydul ausscheiden, werden auch durch ätzende Alkalien in braun gefärbte Produkte, Apoglucinsäure z. B., übergeführt, und lassen sich durch fortgesetztes Kochen mit Alkalien so zerstören, dass die Kupferlösung dann kein Oxydul ausscheidet.
2) Der durch Reduktion der Kupferoxydlösung entstandene Niederschlag kann ausser Kupferoxydul möglicherweise metallisches Kupferenthalten.
3) Ein Atom eines Zuckers nimmt bei der Oxydation durch alkalische Kupferlösung stets bestimmte ganze Atome Sauerstoff auf.
4) Rohrzucker muss, um mittelst dieser Lösung bestimmt zu werden, invertirt werden.

ad 1. Tropft man in eine kochende alkalische Kupferlösung eine Lösung reducirenden Zuckers, so ist ausser der Reduktion eine Humusbildung aus einem Theile des Zuckers möglich; dieses Quantum würde mithin nicht reducirend wirken können und Veranlassung zu einem

<sup>1)</sup> C. Kraut, Zeitschrift f. Chemie u. Pharm. 1863 p. 359; Dingl. Journ. CLXIX p. 158; Chem. Centralbl 1863 p. 1008.

<sup>2)</sup> E. Brunner, Polyt. Centralbl. 1863 p. 561; Répert. de chimie appl. 1863 p. 364.

falschen Resultate sein. Es ist ferner zu bemerken, dass die Reduktion bei einer etwas niederen Temperatur als die Bräunung durch Alkalien erfolgt, man mithin eine Humusbildung nicht zu fürchten hat, wenn man 1) die alkalische Kupferlösung mit der Zuckerlösung erwärmt und 2) die alkalische Kupferlösung in Ueberschuss anwendet.

Wenn 1 Atom eines Zuckers bestimmte Atome ad 2 und 3. Sauerstoff aus der Lösung absorbirt, und die Kupferlösung überschüssig angewendet wird, so steht allerdings zu erwarten, dass, so lange Kupferoxyd vorhanden, nur Kupferoxydul ausgeschieden und kein metallisches Kupfer gefällt wird. Sollte letzteres aber doch der Fall sein, so würde selbst die Wägung des ausgeschiedenen Niederschlags als Kupferoxyd Fehlerquellen in sich schliessen, welche sehr leicht zu umgehen sind, wenn man den in oben empfohlener Weise erhaltenen Niederschlag, welcher meistens krystallinisch und schwer ausfällt. so dass man ihn durch Abgiessen von der darüber stehenden blauen Flüssigkeit trennen und auswaschen kann, in Eisenchlorid löst und etwas Salzsäure und Wasser zusetzt. Ob nun der Niederschlag Kupfer metallisch oder nur als Oxydul enthalten hat, ist gleich; es werden dem Eisenchlorid eben so viele Atome Chlor entzogen, als der Zucker dem Kupferoxyd Sauerstoff entzogen hat. Die quantitative Bestimmung führt man dann maassanalytisch mittelst Chamäleon oder chromsauren Kalis in bekannter Weise aus.

Der Verf. glaubt hierin die Gründe ungleicher Resultate gefunden und die Mittel zu deren Beseitigung gegeben zu haben, und hat nur noch auf den vierten Punkt, die Inversion des Rohrzuckers, zurück zu kommen, zu welchem zu bemerken ist, dass man, um gleiche Resultate zu erhalten, die Inversion erstens vollständig machen muss, und zweitens durch die Säure keine Humusbildung, d. i. dunklere Färbung, eintreten lassen darf. Wer oft invertirt hat, wird diese Schwierigkeit kennen, wenn man die Inversion mit 0,1 des Volums der circa 16 procenthaltigen Zuckerlösung (wie es beim Polarisiren nach Soleil üblich ist) starker Salzsäure vornimmt; fast stets, wenn man es auch im Wasserbade macht, findet bei reinem Zucker eine Färbung statt, welche auf die Genauigkeit der Bestimmung, sei es durch Polarisation oder durch die Kupferprobe, nachtheiligen Einfluss haben muss; wollte man selbst diese Färbung durch Knochenkohle beseitigen, so ist das Quantum Zucker, welches die braune Färbung gegeben hat, doch verloren, und es hält auch die Kohle Zucker zurück, wie Verf. oft beobachtet hat.

Die Inversion mit Schwefelsäure bietet dieselben Uebelstände, und die Anwendung sehr verdünnter Zuckerlösungen ist um so weniger zu empfehlen, als sich dann eine etwa eintretende Färbung der Beobachtung viel leichter entzieht. Unter allen Säuren hat Verf. die Oxalsäure als die brauchbarste erkannt. Man kann sie trocken anwenden und ohne, wie bei Salz - und Schwefelsäure, die Temperatur 68° C. ängstlich einhalten zu müssen, ohne Bedenken die zu invertirende Zuckerlösung einige Minuten lang im Sandbade mit ihr kochen. Wendet man auf 50 Kubikcent. 1 Grm. Oxalsäure an und kocht, so hat man nach dem Erkalten meistens weniger als 50 Kubikcent., welche man hierauf durch Wasser ergänzt und so das ursprüngliche Volum hat. Bei Inversion von Rohrzucker, ohne dass die geringste Färbung eingetreten ist, hat der Verf. mittelst Polarisation sowol als mittelst der Kupferprobe stets ganz gleiche Resultate erhalten, gleichviel, ob er Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure angewendet hatte.

Eine fernere Vorsichtsmaassregel ist diese: Man bringe lieber die verdünnte invertirte Zuckerlösung sauer in die Kupferlösung, die doch stets viel mehr als das zur Neutralisation nöthige Aetznatron enthält, als dass man sie vorher neutralisirt, da beim Neutralisiren, zumal mit Aetznatron, Erwärmung und Bräunung eintreten kann.

Aus dem bereits Angeführten ergiebt sich der Gang der Zuckerbestimmungen mittelst der Kupferprobe wie folgt. 60 Kubikcent. der Fehling'schen Kupferlösung werden mit 140 Kubikcent, destillirten Wassers und der zu untersuchenden Lösung, welche nicht mehr als 0.25 Grm. des zu bestimmenden Zuckers enthalten darf, in einem Kolben, am besten im Sandbade, erhitzt, und zwar bis zum Kochen. Der Kolben wird verschlossen, weil selbst Rohrzucker bei Zutritt der Luft, wenn auch höchst geringe Mengen, Kupferoxydul geben kann, eine halbe Stunde stehen gelassen, die klare blaue Flüssigkeit in ein Becherglas abgegossen, um nochmals absitzen zu lassen, oder, wenn nöthig, filtrirt, der Niederschlag, von dem sich häufig die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen abgiessen lässt, mit destillirtem Wasser gewaschen und dann das etwa im Becherglase vorhandene oder auf dem Filter befindliche in der Weise zusammengebracht, dass man eine Mischung von chlorurfreiem Eisenchlorid, welches aber auch kein freies Chlor enthalten darf, mit Wasser und Salzsäure darauf giesst und in den Kolben filtrirt, oder nach geschehener Auflösung das Filter durchstösst und abwäscht. Die Auflösung des rothen Niederschlags erfolgt sehr schnell, und bei Anwendung von Eisenchlorid vermeidet man, dass, wie Mohr's Methode empfiehlt, das Filterpapier mit Chamaleon und Säure zusammen kommt, was wol einzelne, aber nicht alle Papiere Um die Beendigung der Titration mit chromsauvertragen dürften. rem Kali genau zu erkennen, mache man sich eine saure verdünnte Eisenchloridlosung, welche man mit Kupferchloridlosung versetzt, bringe einen Tropfen auf eine Porcellanplatte und füge einen Tropfen einer frisch bereiteten sehr schwachen Lösung von Anderthalbevaneisenkalium zn.

Ist man im Erkennen der Reaktion geübt, so geht die Bestimmung mit chromsaurem Kali sehr gut, und es ist das chromsaure Kali für den, der viele Untersuchungen zu machen hat, wegen der Haltbarkeit des Titres sehr zu empfehlen.

2 Atome Rohrzucker 342 ( $C_{12}H_{11}O_{11} = 171$ ) erfordern 10 Atome Sauerstoff zur Oxydation.  $3^{1}/3$  Atome saures chromsaures Kali à 147,6 = 492 geben bei der Reduktion ebenfalls 10 Atome O ab. 342:492 = 1:1,4386. Demnach zeigt 1 Kubikcent. einer Lösung, welche 14,386 Grm. KaO, 2 CrO<sub>3</sub> im Liter enthält, 0,01 Grm. Rohrzucker an. Für Fruchtzucker  $C_{12}H_{12}O_{12} = 180$  sind (360:492 = 1:1,366...) 13,666 Grm. KaO, 2 CrO<sub>3</sub> abzuwägen. Will man Chamäleon für Rohrzucker titriren, so ist es so zu stellen, dass 1 Liter 114,62 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammon oxydirt.

 $^{1}/_{3}$  At. KO, 2 CrO<sub>3</sub> 2 At. FeO, SO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>O, SO<sub>3</sub> + 6 HO denn 49,2 : 392 = 14,386 : 114,62 und für Fruchtzucker C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>19</sub>

492:392 = 13,666...:108,88...

muss 1 Liter Chamäleon 108,88 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammon entsprechen, damit 1 Kubikcent. 0,01 Grm. Fruchtzucker entspricht.

## Die Gährungsgewerbe

theilen wir der besseren Uebersicht halber in fünf Abtheilungen, nämlich:

- A. Gährung im Allgemeinen,
- B. Weinbereitung,
- C. Bierfabrikation,
- D. Spiritusbereitung,
- E. Essigfabrikation.

## A. Gährung im Allgemeinen.

An die Untersuchungen über Gährung 1) knüpft Pasteur 2) nun neue Arbeiten über die Fäulniss, deren Resultate wir im Folgenden im Auszuge geben. Zersetzen sich thierische oder vegetabilische Stoffe freiwillig unter Entwickelung übelriechender Gase, so spricht man von Fäulniss. Diese Begriffsbestimmung ist nicht scharf. Nach dem Verf. wird die Fäulniss durch Fermente von der Gattung Vibrionen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1858 p 378; 1859 p. 411 u. 413; 1862 p. 450.

Pasteur, Compt. rend. LVI p. 1189; Moniteur scientif. 1863
 Belling, Dingl. Journ. CLXX p. 142, 220; Polyt. Centralbl. 1864 p. 193.

hervorgerufen. Ehrenberg hat sechs Arten von Vibrionen beschrieben (Vibrio lincola, tremulans, subtilis, rugula, prolifer, bucillus), welche sämmtlich eben so viele Arten thierischer Fermente und zwar Fermente der Fäulniss sind. Alle diese Vibrionen können, wie der Verf. sich überzeugt hat, ohne freien Sauerstoff leben, und sterben in Berührung mit diesem Gase, wenn sie nicht vor seiner direkten Einwirkung geschützt werden. Die Umstände, unter welchen sich die Fäulniss zeigt, sind sehr verschiedenartig. Handelt es sich um eine Flüssigkeit, d. h. um eine fäulnissfähige Substanz, deren sämmtliche Theile der Luft ausgesetzt waren, so kann diese sich entweder in einem geschlossenen, also vor der Berührung mit Luft geschützten Gefässe, oder in einem Gefässe mit mehr oder weniger grosser Oeffnung befinden. Der Verf. unterwirft beide Fälle einer Untersuchung.

Es ist allgemein bekannt, dass die Fäulniss erst nach einer gewissen Zeit auftritt, welche nach der Temperatur der Flüssigkeit, so wie nach ihrer neutralen, sauren oder alkalischen Beschaffenheit variirt. Unter den günstigsten Umständen vergehen 24 Stunden, ehe die Erscheinung äusserlich wahrnehmbar wird. In dieser Zeit findet eine innerliche Bewegung der Flüssigkeit statt, in Folge deren der Sauerstoff der aufgelösten Luft verschwindet und durch Kohlensäure ersetzt Das gänzliche Verschwinden des Sauerstoffs aus einer neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit ist im Allgemeinen eine Folge der Entwickelung der kleinsten Infusorien, namentlich von Monas crepusculum und Bacterium termo. Es zeigt sich eine sehr schwache Trübung, da diese Thiere sich nach allen Richtungen bewegen. Entziehung des Sauerstoffes sterben sie und fallen nach und nach auf den Boden des Gefässes wie ein Niederschlag, und wenn nun die Flüssigkeit zufällig keine Keime der gleich zu besprechenden Fermente enthält, so bleibt sie weiterhin in diesem Zustande, ohne zu faulen. Solche Fälle sind selten, doch hat der Verf. sie zuweilen beobachtet. Meistentheils aber zeigen sich alsbald nach dem Verschwinden des Sauerstoffes die Ferment-Vibrionen, welche dieses Gas zum Leben nicht nöthig haben, und die Fäulniss stellt sich sofort ein. Sie wird immer stärker und folgt in ihrem Wachsthum der Entwickelung der Vibrio-Dabei wird der Fäulnissgeruch so intensiv, dass die mikroskopische Untersuchung eines einzigen Tropfens, wenn sie nur einige Minuten dauert, äusserst mühsam ist. Indessen ist dieser Geruch namentlich von dem Schwefelgehalt der Flüssigkeit bedingt und bei ganz schwefelfreien Lösungen kaum bemerklich, wie z. B. bei der Gährung der aus der Bierhefe durch Wasser ausgezogenen eiweissartigen Substanzen. Auch die Buttersäuregährung gehört nach der Natur ihres Ferments hierher, woraus die zu enge Fassung des gewöhnlichen Begriffs der Fäulniss sich ergiebt.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Berührung mit der Luft für die Entwickelung der Fäulniss durchaus nicht nöthig ist. Ja, wenn der in einer fäulnissfähigen Flüssigkeit aufgelöste Sauerstoff nicht gleich Anfangs durch die Wirkung besonderer Wesen entfernt würde, so könnte gar keine Fäulniss eintreten, da derselbe die Vibrionen tödtet, welche die Fäulniss veranlassen.

Der Verf. geht hierauf zur Fäulniss bei freiem Luftzutritt über. Nach dem eben Gesagten möchte es scheinen, dass sie dabei gar nicht auftreten könne, da die Ferment-Vibrionen in Sauerstoff sterben. Fäulniss ist aber bei Luftzutritt sogar noch stärker, als bei Luftab-Denken wir uns die obige lufthaltige Flüssigkeit, und zwar der Luft in einem weit offenen Gefässe ausgesetzt. Die Entziehung des gelösten Sauerstoffes geschieht wie in dem ersten Fall. Ein Unterschied findet nur in so fern statt, als die Bacterien etc. nach Entfernung des Sauerstoffes blos in dem Innern der Flüssigkeit absterben. während sie sich an der Oberfläche in Unmasse fortpflanzen, weil diese mit der Luft in Berührung steht. Sie bilden daselbst ein dünnes Häutchen, welches immer dicker wird und dann in Stücken auf den Boden sinkt, um sich von Neuem zu bilden, wieder nieder zu sinken etc. Dieses Häutchen nebst den zumeist hinzukommenden Mucedineen verhindert die Auflösung des Sauerstoffes in der Flüssigkeit und ermöglicht dadurch die Entwickelung der Ferment-Vibrionen, für welche also das Gefäss so gut wie gegen die Luft geschlossen ist. nen sich sogar in dem Oberfläche-Häutchen vermehren, weil sie darin durch die Bacterien und Schimmelpflanzen gegen die zu direkte Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes geschützt sind. nissfähige Flüssigkeit wird nun der Sitz zweier ganz verschiedenen chemischen Thätigkeiten, welche der physiologischen Funktion der zwei darin lebenden Thierklassen entsprechen. Die Vibrionen, welche ohne Sauerstoff leben, veranlassen im Innern der Flüssigkeit Gährungserscheinungen, d. h. die Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanzen in einfachere, obwol noch zusammengesetzte Produkte, und die Bacterien (oder der Schimmel) andererseits verbrennen letztere Stoffe und verwandeln sie in die einfachsten binären Verbindungen, Wasser, Ammoniak und Kohlensäure. Endlich ist noch der besondere Fall zu betrachten, wo die fäulnissfähige Flüssigkeit nur eine dunne Schicht bildet und der Luft leicht zugänglich ist. Der Verf. wird durch Versuche darthun, dass hierbei die Gährung und die Fäulniss vollkommen verhindert werden können, indess die organische Substanz blos eine Verbrennung erleidet.

Dies sind die Erscheinungen bei der Fäulniss unter freiem Luftzutritt. Bei Luftabschluss dagegen bleiben die Spaltungsprodukte der fäulnissfähigen Substanz unverändert. Der Verf. hat dies schon oben

ausgesprochen, als er sagte, dass die Fäulniss bei Luftzutritt eine. wenn auch nicht immer raschere, so doch vollendetere Erscheinung ist. welche die organische Substanz mehr zerstöre, als die Fäulniss bei Luftabschluss. Dies wird sich in einigen Beispielen deutlicher zeigen. Man lasse milchsauren Kalk bei Luftabschluss faulen. Vibrionen verwandeln dieses Salz dabei in verschiedene Produkte, unter denen sich stets der buttersaure Kalk befindet. Diese neue Verbindung, welche die Vibrionen, die sie gebildet haben, nicht zersetzen können, bleibt ohne weitere Veränderung in der Flüssigkeit. wiederhole man diesen Versuch bei Luftzutritt. Hier verbrennt in demselben Maasse, wie der buttersaure Kalk im Innern gebildet wird. das Oberflächehäutchen dieses Salz wieder vollständig. Wenn die Gährung sehr kräftig ist, so hört die Verbrennung an der Oberfläche auf, weil die sich entwickelnde Kohlensäure den Zutritt des Sauerstoffes verhindert; sie fängt aber wieder an, wenn diese Entwickelung Eben so verwandelt sich eine natürliche zuckerhaltige Flüssigkeit beim Gähren ohne Luftzutritt in eine Lösung von unzerstörbarem Alkohol, während bei Luftzutritt erst Essigsäure und schliesslich Wasser und Kohlensäure entstehen; dann erscheinen die Vibrionen, und in ihrem Gefolge die Fäulniss, wenn die Flüssigkeit nur noch Wasser und stickstoffhaltige Körper enthält. den auch die Vibrionen und die Fäulnissprodukte durch die Bacterien oder den Schimmel verbrannt, von denen die zuletzt überlebenden auch noch die Verbrennung der vorhergehenden veranlassen, so dass schliesslich Alles zur Atmosphäre und zum Mineralreich zurückgekehrt ist.

Was die Fäulniss der festen Körper betrifft, so hat der Verf. früher gezeigt, dass der Körper der Thiere unter gewöhnlichen Umständen dem Eintritt der Keime der niederen Wesen verschlossen ist: mithin beginnt die Fäulniss zuerst an der Oberfläche und verbreitet sich dann weiter nach dem Innern. Der Körper eines todten ganzen Thieres ist stets, er mag von der Luft abgeschlossen oder derselben zugänglich sein, an seiner ganzen Oberfläche mit Luftstaub, also mit Keimen niedriger Organismen bedeckt. Sein Darmkanal ist namentlich an der Stelle, wo die Fäces sich bilden, nicht allein mit Keimen, sondern mit entwickelten Vibrionen angefüllt, welche schon Leuwenhoeck beobachtet hat. Diese Vibrionen sind den Keimen an der Oberfläche weit voraus. Es sind erwachsene Individuen, frei von Luft, von Flüssigkeiten umgeben und in voller Thätigkeit und Vermehrung begriffen. Durch sie wird zunächst die Fäulniss des Körpers eingeleitet, der bis dahin nur durch das Leben und die Ernährung der Organe geschützt und erhalten worden war.

Dies ist in den verschiedenen Fällen der Verlauf der Fäulniss,

welchen der Verf. später durch alle erforderlichen Versuche belegen Um iedoch Missverständnisse zu vermeiden, hat er noch Einiges hinzuzufügen. Stelle man sich eine beträchtliche Masse Muskelfleisch vor: was geschieht, wenn man die äussere Fäulniss verhindert? Wird das Fleisch unverändert in Struktur und Eigenschaften bleiben? Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es unmöglich, das Innere dieses Fleisches der gegenseitigen Einwirkung der darin befindlichen festen und flüssigen Stoffe zu entziehen. Es werden sich nothwendig immer sogenannte Contaktwirkungen, oder, wie der Verf. sich ausdrückt, Diastase-Wirkungen (actions de diastases) zeigen, welche im Innern des Fleischstückes die Bildung kleiner Mengen neuer Stoffe veranlassen, deren Geruch und Geschmach neben dem des Fleisches bemerklich ist. Viele Mittel können die Fäulniss der Schichten an der Oberfläche verhindern. Man braucht z. B. das Fleisch nur mit einem mit Alkohol getränkten Läppchen zu umwickeln und es so in ein geschlossenes Gefass (mit oder ohne Luft) zu bringen, damit die Alkoholdämpfe sich nicht verflüchtigen können; es wird unter diesen Umständen keine Fäulniss eintreten, da im Innern die Vibrionenkeime fehlen und an der Oberfläche die Alkoholdämpfe die Entwickelung der Allein das Fleisch erhält dabei, wie der Verf. ge-Keime verhindern. funden hat, in kleinen Stücken einen entschiedenen Wildpretgeruch und in grösseren Stücken wird es brandig. Dies ist nach der Ansicht des Verf. ein Fall, für welchen die bisherige Begriffsbestimmung der Fäulniss zu weit geht, da die Fäulniss und der Brand in ihrer Natur und ihrem Ursprung ganz verschieden sind. Weit entfernt, eine Fäulniss zu sein, ist der Brand derjenige Zustand eines Organs oder eines Organtheiles, welcher selbst nach dem Tode vor der Fäulniss bewahrt bleibt, und dessen flüssige und feste Bestandtheile chemisch und physikalisch in einer von der normalen, bei der Ernährung stattfindenden ganz verschiedenen Weise auf einander einwirken. - Ueber die Gährung und Fäulniss im Allgemeinen sind ferner Abhandlungen veröffentlicht worden von Lemaire1), N. Joly2) und Blondeau3), die zum Theil polemischer Art sind und sich zu einem Auszuge nicht eignen.

L. Pasteur<sup>4</sup>) macht Mittheilung über den Nach weis und die Bestimmung der Bernsteinsäure und des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten. Von der *Gegenwart* beider Körper

Wagner, Jahresber. IX.

<sup>1)</sup> Lemaire, Monit. scientif. 1863 p. 809.

<sup>2)</sup> N. Joly, Monit. scientif. 1863 p. 481.

<sup>3)</sup> Blondeau, Monit. scientif. 1863 p. 641, 693, 743.
4) L. Pasteur, Annal. de chim. et de phys. (3) LVIII p. 330; Chem. Centralbl. 1864 p. 174.

kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Abdampfungsrückstand der filtrirten Flüssigkeit mit Aether auszieht und diesen Auszug der freiwilligen Verdunstung überlässt. Den nächsten Tag, manchmal auch erst später, haben sich die Gefässwände mit Krystallen der Bernsteinsäure bedeckt und auf dem Boden findet sich ein Syrup von Glycerin, der noch Bernsteinsäure theils gelöst, theils krystallisirt enthält. Ein Gemisch von Aether und Alkohol nimmt aus dem Abdampfungsrückstande die Bernsteinsäure und das Glycerin auf, lässt aber die stickstoffhaltigen Extractivstoffe ungelöst. Den Auszug dampft man ein, sättigt mit Kalkwasser, bringt die Flüssigkeit zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether, welches nur das Glycerin löst. Zur quantitativen Bestimmung dieser Substanzen darf die Flüssigkeit nur bei gelinder Hitze eingedampft werden; man bringt 1/2 Liter binnen 12 bis 20 Stunden auf etwa 10 bis 20 Kubikcent, und trocknet vollends unter der Luftpumpe. Bei raschem Eindampfen verliert man merklich Bernsteinsäure und Glycerin. Der syrupöse Rückstand wird in der Schale selbst wiederholt mit einem Gemische von 1 Th. Alkohol von 90 - 92 Proc. und 11/9 Th. rectific. Aether behandelt und die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen; nach 7 - 8 Extractionen ist der krümlich gewordene, sauer reagirende Rückstand erschöpft. Wenn man den grössten Theil des Aethers aus dem in einer Kochflasche befindlichen Extracte im Wasserbade entfernt hat, kann man, ohne durch Spritzen der Flüssigkeit etwas zu verlieren, in einer Schale weiter eindampfen. Den Rückstand neutralisirt man genau mit klarem Kalkwasser, dampft wieder vorsichtig ein und nimmt aus dem Rückstande das Glycerin mit Aether-Alkohol auf. Der zurückgebliebene bernsteinsaure Kalk ist noch mit einer kleinen Menge Extractivstoff oder einem nicht krystallisirenden Kalksalze verunreinigt, die aber von 80grädigem Alkohol vollständig gelöst werden, wenn man das Salz in der Schale selbst mit diesem 24 Stunden in Berührung lässt. Das Succinat ist dann beinahe farblos; man bringt die Krystalle auf ein gewogenes Filter, trocknet und wägt. - Das Glycerin erhält man durch Abdampfen des mit Alkohol und Aether gewonnenen Auszugs und schliessliches Trocknen im Vacuum, in welchem das Glycerin aber nicht länger als 2-3 Tage verweilen darf, weil es selbst bei gewöhnlicher Temperatur, fortwährend an Gewicht abnimmt; bei 3 Grm. wasserfreiem Glycerin beträgt der in 24 Stunden erfolgende Verlust 0,012 -- 0,015 Grm. War bei der Gährung zu wenig Hefe angewendet worden und deshalb die Gährung etwa nicht vollständig, so enthält das Glycerin noch eine sehr kleine Menge nicht krystallisirenden Zucker, der durch die Fehling'sche Flüssigkeit nachweisbar ist. Bei der Anwendung von zu viel Hefe enthält das Glycerin Extractivstoffe der Hefe, welche dem Glycerin schon in geringer Menge

einen bitteren und stechenden Geruch ertheilen. Der wässrige Auszug von 250 Grm. Presshefe (mit 40 Grm. Trockensubstanz) gab an ein Gemisch von Alkohol und Aether 0,739 Grm. ab; diese Substanz enthält kleine Mengen Glycerin und Bernsteinsäure, sie ist wachsähnlich, gelb, riecht eigenthümlich, schmeckt sehr stechend, löst sich bis auf sehr wenig Fett leicht in Wasser, bläht sich beim Erhitzen auf, verkohlt und hinterlässt wenig lösliche Asche.

## B. Weinbereitung.

A. Reihlen<sup>1</sup>) (in Stuttgart) theilt die Resultate der Weinbereitung mit Centrifugalmaschinen (statt mit Pressen) mit. Sofort bei den ersten Füllungen der Centrifuge stellte sich heraus, dass die Maschine am besten in Gang gesetzt wird, ehe die Trauben hineingeschüttet werden, weil sich dieselben sonst weder gleichartig an dem innern Rande der Siebtrommel anlegen, noch die Beeren gehörig platzen. Bei Anwendung dieser kleinen Vorsicht wurden nicht nur alle reifen Beeren zerrissen, sondern es floss bei einer Füllung von je etwa 40 Pfund Trauben der Most in 4 — 5 Minuten sehr rasch ab.

Auf diese Weise lieferten :

Pfd.		Pfd.	Pro	c.			Pfd.	Proc.	
70	Risslinge	441/2	(631/	2)	Wein	und	251/2	(361/2)	Träber,
79	Gutedel	56	(71	)	77	"	23	(29	) "
76	Elbling	58	(76	)	"	77	18	(24	) "
901/2	Silvaner	$68^{1}/_{2}$	(76	)	**	**	22	(24	, ,

 $315^{1/2}$  Trauben 227 (72 ) Wein und  $88^{1/2}$  (28 ) Träber.

Alle Trauben waren vollkommen reif. Nimmt man an, dass eine Butte Trauben von 120 Pfund 2 Imi Wein mit circa 80 Pfund, mithin circa 662/3 Proc. Wein bei guter Pressung liefert, so würde schon in dieser Rücksicht die Centrifuge mit mehr als 5 Pfund Wein von 10 Pfund Trauben im Vortheil sein, mit anderen Worten, im vorliegenden Fall wären 17 Imi Wein aus einer Traubenmenge erzielt worden, die bei gewöhnlich guter Pressung nur 16 Imi gegeben hätte. Nachdem der Beweis geliefert war, dass die Centrifuge Raspel und Presse zu ersetzen vermöchte, galt es zu untersuchen, wie durch Zusatz von Wasser den sehr lockeren Träbern möglichst viel Nachwein entzogen werden könnte. Während das ursprüngliche Durchschnittsgewicht des unverdünnten Mostes etwa 740 betrug, wurden durch Vermischung der 881/2 Pfund Träber mit 30 Pfund Wasser und Cen-

<sup>1)</sup> A. Reihlen, Württemberg. Gewerbehl. 1863 p. 645; Gewerbehl. für das Grossherzogth. Hessen 1864 p. 86; Dingl. Journ. CLXXI p. 237; Polyt. Centralbl. 1864 p. 837; Jahrbuch für Pharm. XXI p. 108.

trifugiren 42 Pfund Nachwein von 44° erhalten. Hierauf wurden noch probeweise 9 Pfund Wasser in die Centrifuge eingegossen, um aus den Trauben noch mehr Wein auszuwaschen; diese Manipulation erwies sich indessen nicht zweckmässig, insoferne der so erhaltene Nachwein bloss 20° wog, offenbar weil das Wasser keine Zeit hatte, in das Innere der Traubenhäute einzudringen. Es wurde nun zuletzt noch die Hälfte der Träber mit 6 Pfund Wasser in einem Gefäss gemischt und centrifugirt, wobei der Nachwein wieder 40° wog. Aller Nachwein kam in ein Gefäss zusammen und wog im Durchschnitt 36°. Da zuletzt nicht mehr als 46 Pfund Träber von 315¹/2 Pfund Trauben, also bloss 14,6 Proc. Träber übrig blieben, so wurde ein Aequivalent von nicht weniger als 85,4 Proc. Wein erhalten. Die letzten Träber stellen ein ganz loses Gemenge von Kämmen, Häuten und Kernen vor, so trocken, dass durch Absieben jede einzelne dieser drei Substanzen ganz leicht für sich hätte abgesondert werden können.

Bei dieser Arbeit wäre die Gewinnung von Weinkernöl ausserordentlich erleichtert. Eine eigenthümlich überraschende Erscheinung bot der centrifugirte ohne Wasserzusatz bereitete Wein insoferne darals er schon am 23. November, also gerade nach einem Monate, glanzhell und zum Ablassen fertig sich erwies, während der auf gewöhnliche Weise aus denselben Trauben dargestellte und im gleichen Lokale gegohrene Wein noch ganz trübe und schleimig erschien. und Geruch entsprachen dem Ansehen der beiden Weine vollständig. Die interessante Frage, ob bei halbreifen Trauben unter entsprechender Modificirung der Geschwindigkeit, die Centrifuge bloss die reisen Beeren zerreissen, die unreisen aber unversehrt lassen, das Auslesen und Beeren von Hand also ersetzen würde, konnte der vorgerückten Jahreszeit wegen nicht mehr untersucht werden, wie überhaupt dieser Versuch nicht als ein endgiltiges Resultat, sondern namentlich dazu dienen soll, auf die Anwendbarkeit der Centrifuge bei der Weinbereitung aufmerksam zu machen und spätere grössere Arbeiten in dieser Richtung hervorzurufen.

Fassen wir das erhaltene Resultat zusammen, so scheint daraus Folgendes hervorzugehen: 1) Centrifugen können ohne vorhergehendes Raspeln oder sonstiges Zerquetschen der Trauben zweckmässig zum Weinbereiten benutzt werden. 2) Vorhergehendes Raspeln der Trauben würde die Wirksamkeit der Centrifuge ausserordentlich unterstützen, weil das sehr rasch erfolgende Ablaufen des Mostes eine weit stärkere Ladung der Maschine gestattet; in diesem Falle würden mit Einer Centrifuge binnen 8—10 Minuten (einschliesslich Füllen und Leeren) etwa 100—120 Pfund zerdrückte Trauben in Most und Träber getrennt werden können, was ungefähr einem Einer per Stunde entspräche. 3) Der mit Centrifugen gewonnene Wein sättigt sich einer-

seits sehr intensiv mit der zu Einleitung des Gährungs - Processes erforderlichen atmosphärischen Luft, während andererseits viel mehr Fäserchen und consistente Schleimtheile der Traube in den Träbern zurückbleiben. Aus den Kämmen und Kernen kommt kein übelschmeckender Gerbstoff und andere Substanzen in den Most und er scheint aus diesen Gründen rascher zu gähren und viel früher abgelassen werden zu können. Obgleich bis jetzt der Centrifugalmost entschieden besser zu sein scheint, so ist doch behufs unparteiischer Vergleichung die Abklärung des auf gewöhnliche Weise gekelterten Weines abzuwarten; insbesondere wäre seiner Zeit der relative Gehalt an Gerbstoff und anderen Säuren in den verschieden dargestellten Weinen, sowie deren relative Haltbarkeit zu ermitteln. 4) Die Mehrausbeute des freiwillig abfliessenden Weines, die grosse Leichtigkeit der Bereitung von Nachwein, das Wegbleiben schlechter Substanzen aus Kernen und Kämmen und die Auskelterung aller an den letzteren haftenden Beerenreste, empfehlen die Benutzung von Centrifungen zur Weinbereitung ganz besonders. 5) Es wäre sehr zu wünschen, dass mit gleichen Quantitäten geraspelter Trauben im kommenden Herbst genau vergleichende grössere Versuche gemacht würden, um über Ausbeute, Qualität, Kosten etc. der erhaltenen Weine genaue, auf Zahlen begründete Zusammenstellungen zu erhalten.

Fr. Mohr 1) theilt seine Meinung über geschlossene und offene Weingährung mit. Obgleich die Alkoholbildung noch bei freiem Sauerstoffzutritt stattfinde, wie die Bier- und Branntweingährung lehrt, so findet doch gleichzeitig bei etwas höherer Temperatur Essigbildung statt, welche den Alkoholgehalt verringert und den Geschmack beeinträchtigt. Schon deshalb sei bei der Weingährung der Luftzutritt nicht zu gestatten. Da ferner die Riechstoffe nur in Folge einer Sauerstoffabgabe an andere kohlenstoffreiche Körper sich bilden, so würde man die wasserstoffreichen Riechstoffe durch freien Luftzutritt oxydiren und die Bildung der Riechstoffe verhindern. ferner ein Factum, dass die blumenreichsten Weine stets nur durch geschlossene Gährung erzeugt worden sind, und so stehen Erfahrung und Lehre im vollkommenen Einklange. Eine verschlossene Gährung ist jede, worin der Raum über dem gährenden Moste mit Kohlensäure angefüllt bleibt, und das wird durch ein flach aufgelegtes und mit Sand beschwertes Traubenblatt eben so gut erreicht, als durch die künstliche Röhrenvorrichtung. Wenn die Oeffnung für das entweichende kohlensaure Gas nur so gross ist, dass sie von dem austretenden Gase gefüllt ist, und dass gleichzeitig ein Wechsel mit Luft nicht stattfinden kann, so ist die Gährung eine geschlossene. Dazu genügen verschiedene

<sup>1)</sup> Fr. Mohr, Der Weinstock und der Wein, Coblenz 1864.

Vorrichtungen. Während der Hauptgährung genügt das aufgedrückte Tranbenblatt, später aber ist es zweckmässig, einen andern Verschluss anzubringen. Vor allem ist zu beachten, dass in keinem Falle durch Zufall eine feste Verschliessung eintreten könne, denn auf die innere Wand eines Gebindes ist die Summe des Druckes bei einer Spannung des Gases so gross, dass die stärksten Fässer diesem Drucke nicht widerstehen können. Es sind schon Verluste dadurch vorgekommen, dass eine zerquetschte Traubenbeere sich vor die Oeffnung der engen, in einem hölzernen Spunde befindlichen Röhre gelegt hat, und dass das Fass in Folge der zunehmenden Spannung geplatzt ist. Keine Vorrichtung erfüllt den Zweck der geschlossenen Gährung besser, als ein Korkspund, durch welchen der eine Schenkel einer doppelt gebogenen Glasröhre von 4 Linien lichter Weite gesteckt ist, während der andere Schenkel derselben in eine offene Flasche mit Wasser untertaucht. Die erwähnte Weite der Glasröhre ist genügend, um das kohlensaure Gas aus einem Stückfass bei richtig geleiteter Untergährung abzuleiten. Im Falle einer Verstopfung der Röhre würde der lose eingesetzte Kork nachgeben und wegfliegen. An der Menge der entweichenden Gasblasen hat man ein sehr gutes Maass über den Anfang, Verlauf und Nachlass der Hauptgährung. Bei kleinen Gebinden kann man die Zahl der Luftblasen in einer Minute zählen, und dadurch ein vergleichbares Maass über den Verlauf der Gäbrung erhalten.

Dieser Verschluss mit Korkspund und Glasröhre ist so sicher und zuverlässig, dass man ihn auch nach vollendeter Gährung sitzen lassen kann. Er verhindert jeden Zutritt von Luft von aussen und gestattet von innen heraus immer den Austritt von Luft und Flüssigkeit. Man kann aber auch mit der Sicherheit des Verschlusses noch eine andere Rücksicht verbinden, nämlich die Verhinderung des Kahns im Weine, und die allmähliche Abscheidung der Hefe.

Es ist bekannt, dass die Gegenwart kleiner Reste stickstoffhaltiger Substanzen die Ursache vieler Krankheiten des Weines, des Rahnwerdens, des Kahnens, des Schwarzwerdens und anderer, ist. Diese leicht zersetzbaren eiweissartigen Stoffe übertragen ihre Veränderungen auf den Wein und machen ihn ungeniessbar. Die Sorgfalt, womit man immer den Sauerstoff der Luft abgehalten hat, verlängerte nur diese Anlage zur Kränklichkeit, indem erst nach Verlauf von 7 bis 8 Jahren allmählich so viel Sauerstoff hinzugetreten war, um diese stickstoffhaltigen Körper ganz niederzuschlagen. Der Vorschlag Liebig's, die offene Gährung bei niederer Temperatur einzuführen, hatte keinen andern Zweck, als diese Stoffe früher auszuscheiden, und dadurch eine Menge Verdriesslichkeiten mit dem Weine zu vermeiden. So wie das untergährige Bier viel weniger dem Säuren und Verderben ausgesetzt ist als das obergährige Bier, so müssten auch die offen gegohrenen Weine

haltbarer sein, als die mit Ausschluss der Luft gegohrenen. Bier ist jedoch kein Bouquet zu entwickeln, denn das einzige vorhandene des Hopfens bringt man fertig hinzu. Da aber beim Weine die Ausbildung des Bouquets wesentlich mit dem Ausschluss des Sauerstoffs verbunden ist, so müssen wir die zwei Zeiträume unterscheiden: denienigen worin das Bouquet gebildet wird, und jenen worin wir auf Entfernung der Hefestoffe denken können. Demnach muss die Gährung selbst verschlossen ausgeführt werden; nach vollendeter Gährung aber wird ein etwas reichlicher Zutritt von Luft die sichere Beseitigung Der freie Zutritt von Lust würde aber in der Hefestoffe veranlassen. jungem Weine ein reichliches Kahnen bewirken. Wenn solcher einige Zeit unaufgefüllt liegen bleibt, wenn dabei die Spundöffnung nicht vollkommen geschlossen ist, so bildet sich auf dem Weine eine anfangs dünne Haut, die später immer dicker werdend, einen weissen Schimmel Der Kahn entsteht durch die Sporen vom Schimmel, welche von aussen in den Wein gelangen, und sich dann sowol von seinem Stickstoffgehalte als von seinem Zucker ausbilden, ernähren. Reste von Hefestoffen ist keine Kahnbildung möglich, und wo sie auftritt, ist sie ein Beweis, dass noch Hefestoffe gelöst sind. mel bildet aber seinen Zellstoff aus den stickstofffreien Bestandtheilen, dem Reste von Zucker, und so erklärt sich die Erscheinung, dass schwächere, junge, noch susse Weine mehr der Kahnbildung unterworfen sind, als magere, saure, alte und stark geistige Weine. der nothwendigen Gegenwart von Schimmelsporen muss auch noch Sauerstoff zum Leben des Schimmels vorhanden sein. So lange der Wein mit kohlensaurem Gase bedeckt ist, findet kein Kahnen statt. Um nun den Sauerstoff in die Fässer gelangen zu lassen, welchen man auch durch keine Mühe ganz abhalten kann, dabei aber die Schimmelsporen auszuschliessen, empfiehlt der Verf., die Fässer mit Korkspunden zu verschliessen, die mit einer luftdicht eingesetzten Glasröhre versehen sind, welche innen mit Baumwolle ausgestopft ist. Durch die Versuche von H. Schroeder und Dusch hat sich ergeben, dass geglühte Luft, oder solche, die durch Baumwolle filtrirt war, nicht im Stande ist, in einer Flüssigkeit, welche keine Keime von selbst enthält, Fäulniss, Gährung oder Schimmelbildung hervorzurufen. Indem wir uns diese Thatsache aneignen, erhalten wir ein Mittel die atmosphärische Luft frei in einen Raum eintreten lassen zu können, ohne die sie begleitenden Keime von Schimmel und Infusorien hineinzulassen. Es ist absolut unmöglich, den Zutritt der Luft in die Füsser überhaupt auszuschliessen. die Verdunstung des Weines entsteht im Fasse ein leerer Raum, in welchen die Luft von aussen einzudringen sucht; jede Veränderung des Barometerstandes drängt entweder die Luft in das Fass, oder zieht solche heraus. Die oberen trocken gewordenen Fassdauben lassen durch

den kleinsten unsichtbaren Spalt Lust ungehindert eindringen, und so gelangen die Sporen der Pilze mit hinein. Da man nun in keiner Weise den Lustzutritt ganz verhindern kann, so bleibt nichts übrig als ihn frei zu gestatten, aber auf einem vorgeschriebenen Wege, wo die Lust die Sporen der Schimmel absetzen muss.

Bei Anwendung des erwähnten Baumwollenspundes muss der Weg durch die Baumwolle der Luft leichter sein als jeder andere neben dem Spunde und durch die Ritzen der Fassdauben, und um das zu bewirken, möchte der Verfasser vorschlagen den oberen Theil des Fasses mit einem dichten Asphaltlack zu überziehen, so dass eine Verdunstung und ein Reissen des Holzes nicht stattfinden könnte. Der eigentlich massive hölzerne Spund würde dann nur mehr bei der Versendung der Weine Anwendung finden.

A. Béchamp 1) theilt seine Ansichten mit über die Vortheile und Schattenseiten der verlängerten Hauptgährung bei der Weinbereitung. Die Gährung des gekelterten Mostes in den Kufen kann man definiren: als ein kürzeres oder längeres Verbleiben des Weines auf den Hülsen und Kammen der Traube. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die verlängerte Gährung niemals schädlich ist; sie setzt den Weinproducenten im Gegentheil allein in den Stand, vollkommenen Wein zu erhalten, jedoch nur unter der Bedingung, dass man sorgfältig die Berührung mit der Luft verhindert. Aeltere und neue Schriftsteller empfehlen aufs bestimmteste das schleunige Abziehen des Weines aus den Kufen, sobald nämlich das erste Sinken des Hutes bemerklich wird, wo dann die Gahrung bereits wieder abzunehmen beginnt. Warum ist die Eile bei der jetzt gewöhnlichen Behandlungsweise der Weingährung nothwendig? Weil die Berührung des Weines mit dem Hute unterbrochen werden muss, ehe sie nachtheilig wird. Diess ist aber erst dann der Fall, wenn in Folge des Eintritts der Luft in die Fässer oder Kusen Schimmel entstanden ist. Während der stürmischen oder lebhaften Gährung sind Most, Schaum und Hut durch die Kohlensäure vor der Berührung mit Luft und mit-'hin vor der Entwickelung von Keimen (welche durch die Luft hineinkommen) geschützt; diess hört auf, sobald durch Verlangsamung der Gährung die Luft Zutritt erhält, und aus diesem Grunde muss die Gährung früher unterbrochen, der Wein früher abgezogen werden, als es sonst der Fall wäre.

Direkte Versuche haben gezeigt, dass die Schimmelentwicke-

<sup>1)</sup> A. Béchamp, Compt. rend. LVII p. 674; Chem. Centralbl. 1864 p. 220; Dingl. Journ. CLXXI p. 303; Moniteur scientif. 1864 p. 111. (Ueber die Jahresbericht 1862 p. 465 erwähnte Abhandlung Béchamp's finden sich Répert. de chim. appl. 1863 p. 189 einige Bemerkungen.)

lung im Hut und im Schaum sofort beginnt, wenn die Gäbrung nachlässt. Diese Thatsache bestätigte sich auch im Herbst 1862 bei im Grossen ausgeführten Gäbrungen von 21,000 und 28,000 Litern Weinmost. Man fand kein Fass, dessen Hut nicht am siebenten Tage mit Schimmelbildungen verschiedener Art, mit kugelförmigen, von der Hefe verschiedenen Fermenten imprägnirt gewesen wäre.

Hieraus erklärt sich der erfahrungsmässige Gebrauch des frühen Abziehens aus den Kufen. Es ist diess in der That eine Nothwen digkeit, wenn man nicht den Zutritt der Luft zu verhindern im Stande ist.

Um zur Erzielung vollständig gegohrener Produkte die Gährung in den Kufen länger fortsetzen zu können, müsste man nach des Verf. Ansicht folgendermaassen verfahren: man müsste den Hut durch Aufgiessen von Wein zum Untertauchen-bringen, ehe die stürmische Gährung ihr Ende erreicht, dann das Fass bis zum Spunde voll machen und dasselbe aus einem noch stürmisch gährenden Fasse immer voll erbalten, so dass nur eine sehr dünne Schaumdecke der Luft ausgesetzt bleibt.

Die Resultate der Untersuchungen des Verf. über die geistige Gährung bei der Weinbereitung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1) Der Rohrzucker ist kein eigentlicher Zucker, denn er ist direkt nicht gährungsfähig und reducirt nicht die Kupferslüssigkeit. Er verbindet sich wie das Dextrin mit den Elementen des Wassers zur Glykose, und zwar unter dem Einfluss einer Säure oder eines Fermentes. 2) Dieses Ferment entwickelt sich freiwillig durch das Wachsthum der aus der Luft in die Zuckerlösungen gelangenden Keime. verhält sich die Bierhefe beim Beginn ihrer Einwirkung auf den Rohr-4) Das Ferment entsteht aus den in der Luft verbreiteten Sporen in einer Zucker und eiweissartige Körper enthaltenden Flüssig-5) Das Ferment ist ein organisirtes Wesen. 6) Die geistige Gährung ist, wenn in der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit dem Ferment keine eiweissartige Substanz zugegen ist, eine unnatürliche Wirkung, weil das organisirte Wesen sich nicht normal entwickeln, ernähren und 7) Bei der Gährung wird in Folge des physiologivermehren kann. schen Lebensprocesses des Ferments Wärme entwickelt. entsteht nothwendig Essigsäure nebst anderen flüchtigen Säuren. 8) Als Folge der Säurebildung bilden sich auch die entsprechenden Aether. 9) Normalbereiteter und farbiger Wein enthält keine Eiweisssubstanz mehr, welche vollständig in Ferment übergegangen ist. 10) Bei der Gährung des Traubensastes wird nicht aller Zucker umgesetzt: ausgenommen in dem Falle, wenn der Most nicht mehr als 200 Grm. davon im Liter enthält. Bei der Gährung giebt der Zucker mehr Alkohol und weniger Kohlensäure, als nach der Theorie sich bilden sollten. 11) Die Verlängerung der Hauptgährung ist zu empfehlen, doch ist die Luft abzuschliessen.

Pasteur!) glaubte in Folge seiner Untersuchungen über die Alkoholgährung den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei regelmässigem Verlaufe dieser Gährung nur Bernsteinsäure und Kohlensäure. aber keine Essigsdure sich bilde. Béchamp 2) hielt früher die Essigsäure im Wein ebenfalls für ein secundäres Oxydationsprodukt des Alkohols, bis er sich durch vielfache Versuche überzeugte, dass das Destillat von selbst jungem Wein sauer reagire und dass die Säure Essigsäure sei. Um nun den Beweis zu führen, dass bei der Gährung Essigsäure sich bilde, stellte er folgenden Versuch an: Er löste 136 Grm. Candiszucker in 900 Grm. gekochtem Wasser, erhielt die Lösung 1/A Stunde lang im Sieden und liess sie in einem Kohlensäurestrome erkalten. Als die Temperatur der Flüssigkeit auf 300 gesunken war, setzte B. 20 Grm. gut gewaschene Presshefe zu, schloss den Apparat, leitete so lange Kohlensäure ein, bis das austretende Gas vollständig von Kalilauge absorbirt wurde, hinderte dann völlig den Zutritt der Luft und stellte den Apparat in die Wärme. Gährung verlief hierbei auffällig rasch. Nach 36 Stunden und noch ehe aller Zucker zersetzt war, wurde die Flüssigkeit rasch filtrirt und in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten Apparate im Kohlensäurestrome destillirt, das saure Destillat mit reiner Soda gesättigt und anfänglich im Destillirapparate, dann an der Luft concentrirt. Salzrückstand gab bei Destillation mit Schwefelsäure, die mit ihrem Gewichte Wasser verdünnt war, eine saure Flüssigkeit, auf welcher ölige Tropfen schwammen. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron gelatinirte die Flüssigkeit, ehe sie krystallinisch wurde. -Schon Lavoisier 3) giebt die Gegenwart von Essigsäure in gegohrenen Flüssigkeiten mit Bestimmtheit an. Pasteur4) hält die Beobachtung von Béchanp für richtig. Zuckerhaltige Flüssigkeiten, welche die Gährung erlitten haben, gaben ein sehr schwach saures Destillat; sättigt man dies mit Kalk, dampft ein und zersetzt mit Phosphorsäure, so entwickelt die Flüssigkeit den Geruch nach den Säuren der Fettsäurereihe. Pasteur sah nur geringe Mengen derselben entstehen und glaubte daher, sie rührten nicht vom Zucker, sondern von Veränderungen der Hese<sup>5</sup>) her; doch war er der Beweise hierfür nicht so sicher, dass er ihre Veröffentlichung gewagt hätte.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 413.

<sup>2)</sup> Béchamp, Compt. rend. LVI p. 969; Chem. Centralbl. 1864p. 216.

<sup>3)</sup> Lavoisjer, Traité de chimie, 1805 Tome I p. 147.

<sup>4)</sup> Pasteur, Compt. rend. LVI p. 989.

<sup>5)</sup> Vergl. die Arbeiten Alex. Müller's, Jahresbericht 1856 p. 258.

Lavoisier hat in der That 3 Proc. des Zuckers an Essigsaure nachgewiesen, aber diese war fast ausschliesslich, vielleicht zu mehr als 0.9. zufällig gebildet, sei es durch die unter besonderen Umständen vor sich gegangene Einwirkung der Luft, von der man heute weiss, dass sie die Bildung einer Mykoderme veranlasst, sei es durch besondere, von der Bierhefe verschiedene Hefen. Der Wein und die gegohrenen Getränke enthalten normaler Weise zu wenig flüchtige Essigsäure, als dass man annehmen könnte, die Autoren, wie Lavoisier, hätten es mit etwas Anderem als einem zufälligen Produkte zu thun Diese Essigsäure, das Erzeugniss besonderer Hefen, ist in hinlänglicher Menge vorhanden, um sie bei raschem Abdampfen der gegohrenen Flüssigkeiten an ihrem Geruche erkennen zu können. Gegohrene Flüssigkeiten, die nur unter dem Einflusse reiner Alkoholhefe entstanden sind, bieten Nichts der Art dar, doch reagirt ihr Destillat immer sehr schwach sauer. Béchamp¹) hat das Destillat unter Abschluss der Luft gegohrenen Weins nicht blos schwach sauer gefunden, sondern in demselben mit Bestimmtheit Essigsäure nachgewiesen, deren Ursprung er ermitteln wollte. Derselbe kann hierüber auch jetzt nur angeben, dass er die Mitwirkung fremder Einflüsse ausgeschlossen hat. Pasteur<sup>2</sup>) hält es heute nicht mehr für möglich, sich von den zahlreichen fadenförmigen Fermenten keine Rechenschaft zu geben, die sehr oft die Bierhese begleiten; sie sind es, welche die meisten Krankheiten des Weins, die Bildung der Milchsäure und Essigsäure veranlassen, die man oft in gegohrenen Getränken beobachtet. Béchamp hat sich aber von der Abwesenheit dieser Fermente nicht überzeugt; auch hat derselbe den Beweis nicht geliefert, dass die flüchtigen Fettsäuren wirklich vom Zucker abstammen. Béchamp3) erwidert hierauf, er babe durchaus nicht beweisen wollen, dass die Essigsäure vom Zucker abstamme, er habe nur zeigen wollen, dass sie bei Gährungen entsteht, welche unter "guten Bedingungen" angestellt Er habe sich guter Hefe bedient und noch Niemand habe behauptet, dass in guter Hefe fadenförmige Fermente vorkommen. Die Hefe aus den Brauereien von Montpellier-sei vollkommen rein und bestehe nur aus normalen Kügelchen. Die von ihm aus seinen zwei grossen Gährungsversuchen gewonnene Hefe bestand ausschliesslich aus Kügelchen; ein Theil dieser wurde zum 3. Versuche verwendet und hatte am Ende desselben noch ihr normales Ansehen behalten. sie bestand nur aus Kügelchen von der gewöhnlichen Form; nur hatte ihre Wirksamkeit abgenommen. Béchamp hat ferner das Wasch-

<sup>1)</sup> Béchamp, Compt. rend. LVI p. 1086.

<sup>2)</sup> Pasteur, Compt. rend. LVI p. 1109. 3) Béchamp, Compt. rend. LVI p. 1231.

wasser von 800 Grm. Hefe, wie sie zu dem ersten Versuche diente. destillirt; das Destillat war schwach sauer, enthielt aber viel weniger flüchtige Säure, als nach der Einwirkung von 30 Grm. Hefe auf Schon 1854 hat B. den Einfluss des Schimmels auf Rohr-Wasser allein ändert ihn nicht, wenn man die Entzucker studirt. wickelung des Schimmels entweder durch Abhaltung der Luft oder durch Zusatz gegen den Zucker indifferenter Substanzen hindert; dagegen wird der Rohrzucker sehr rasch in Glykose umgewandelt. wenn sich Schimmel bildet; der Schimmel wirkt hier nach Art einer B. hat ferner gezeigt, dass in umgeschlagenem Weine kein Glycerin mehr vorhanden ist, dagegen aber eine grosse Menge Propion-B. liess Traubenzucker mit Bierhefe gähren und das Produkt in schlecht verschlossenen Gefässen stehen; die Hefe verschwand hierbei vollständig, sie wurde von neuen Organismen aufgezehrt, die sich in der Flüssigkeit entwickelten; hieraus erklärt sich nach B., warum sich bei der Alkoholgährung andere Substanzen als Alkohol und Koblensäure bilden. Maumené 1) führt in Bezug auf die zwischen Pasteur und Bechamp erörterten Verhältnisse an, dass beim Schütteln von Alkohol mit trockner Kohlensäure die Flüssigkeit keine saure Reaktion zeigt, wohl aber, wenn man Wasser hinzugesetzt hat. saure Reaktion des Destillats gegohrener Flüssigkeiten ist also kein Beweis für die Gegenwart von Essigsäure. Die Weine der Champagne, deren Gährung in Fässern und nicht in Kufen statthat, enthalten im Allgemeinen keinen Rückstand; M. hat mehrmals das Destillat solchen Weins mit Kohlensäure gesättigt und aus dem trocknen Rückstande Kakodyl zu erhalten gesucht, ohne auch nur eine Spur davon zu er-Es scheint ihm also mindestens zweifelhaft, dass die Essigsäure wirklich ein Produkt der Alkoholgährung sei. Die Weine der Champagne werden mit der grössten Sorgfalt bereitet, sie sind immer, von der Kelter weg, mit Kohlensäure gesättigt und sind wegen ihres grossen Kohlensäuregehalts besser vor der Einwirkung der Luft geschützt, als andere Weine. Béchamp?) entgegnet hierauf, er habe sich nicht mit der sauren Reaktion des Destillats allein begnügt, sondern wirklich Essigsäure dargestellt. Aber ehe man wissen könne, dass der Wein normal Essigsäure enthalte, müsse man sich erst von der Abwesenheit der Essigsäure im Moste überzeugt haben; aller von B. benutzte Most enthielt aber flüchtige Fettsäuren. 2 Liter Most von Terret-bourret mit 1 Liter Wasser versetzt und vom Filtrate 2 Liter abdestillirt, das Destillat mit Kalilauge neutralisirt. auf 40 Kubikcent. eingedampft, der Rückstand mit Phosphorsäure

<sup>1)</sup> Maumené, Compt. rend. LVII p. 398.

<sup>2)</sup> Béchamp, Compt. rend. LVII p. 496.

schwach übersättigt und so ein Destillat erhalten, welches durch 1.9 Kubikcent. Kalilauge mit 0.047 Kaliumoxyd neutralisirt wurde. Von demselben Moste wurden 1150 Kubikcent, in einem fast ganz gefüllten und mit Wasser gesperrten Apparate bei einer 260 nicht übersteigenden Temperatur der Gährung unterworfen, nach vierzehn Tagen, wo die Flüssigkeit immer noch Kohlensäure entwickelte, filtrirt. vom Filtrate 19/20 abdestillirt, diese mit Kalilauge gesättigt und das Salz mit Phosphorsaure destillirt. Zur Neutralisation dieses Destillats wurden 6,1 Kubikcent. Normallauge verbraucht; zieht man hiervon 1,1 Kubikcent. für die schon im Moste enthaltene Säure ab, so bleibt noch ein Zuwachs von 5 Kubikcent., welcher 0,3 Grm. Essigsäure Das gesättigte Destillat wurde wieder mit Phosphorsäure entspricht. destillirt und die erhaltene Flüssigkeit mit Soda neutralisirt; nach dem Eindampfen zur Krystallisation entstand erst eine Gallerte und dann bildeten sich allmälig Krystalle. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol gab das trockene Salz den Geruch nach Essigäther aus.

Berthelot<sup>1</sup>) stellte Versuche an über die Menge der Aetherarten im Wein. Die Weine und ähnliche durch Gährung erhaltene Flüssigkeiten enthalten einige homologe Alkohole und ausserdem verschiedene Säuren, welche auf einander in einer Weise wirken können, die nicht ohne Einfluss auf die Veränderungen bleiben kann, welche der Wein allmälig erleidet. Um diesen Einfluss zu ermitteln, suchte der Verf. zunächst folgende Fragen zu beantworten: 1) Wie gross ist die Gesammtmenge der in dem Weine enthaltenen Aether; 2) wie geschieht die fortschreitende Bildung dieser Aether; 3) welche Aether kommen im Wein vor; 4) ausserdem hat der Verf. noch einige Versuche angestellt, um die Substanzen zu isoliren, welchen der Wein seinen Geschmack und seine Blume verdankt. I. Man denke sich eine gewisse Menge Wein oder eine gegohrene Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen und vollkommen luftfreien Gefässe aufbewahrt, man denke sich ferner jede Spur Zucker verschwunden und weder Mycodermen noch Fermente in der Flüssigkeit enthalten. der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Säuren und Alkohole aufeinander erfolgt mit derselben Nothwendigkeit, wie die Wirkung von Säuren auf Alkalien; sie zielt auf ein gewisses Gleichgewicht, welches aber erst nach mehreren Jahren erreicht sein wird. Dieses Gleichgewicht sucht der Verf, nach folgenden Grundsätzen genauer zu bestimmen: 1) Verf. hat bewiesen, dass in verdünnten Flüssigkeiten die gebildete Aethermenge ziemlich genau proportional der Gesammtmenge darin

<sup>1)</sup> Berthelot, Compt. rend. LVII p. 231 u. 287; Chem. Centralbl. 1864 p. 199; Dingl. Journ. CLXXI p. 220.

vorhandener Säure ist. Der Coëfficient der Proportionalität hängt von dem Verhältniss zwischen dem Alkohol und dem Wasser ab. 2) Die relative Menge gebildeten Aethers, d. b. des in Verbindung getretenen Alkohols, ist dieselbe, einerlei, ob es sich um einen Alkohol und eine Säure, oder um mehrere Alkohole und mehrere Säuren handelt: sie hängt nur von dem Verhältniss zwischen der Summe der Aequivalente der Säuren und der Summe der Aequivalente der Alkohole ab. Verf. hat dieses Princip insbesondere für Gemische von Essigsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und dem Aethyl-, Amyl- und Glyceryl-Alkohol bestimmt, welche in den gegohrenen Flüssigkeiten vorkommen.

Um nun nach diesen Grundsätzen die in einer zum Gleichgewichte gekommenen Flüssigkeit befindliche Aethermenge zu berechnen, hat man zunächst das Gewicht des in dieser Flüssigkeit enthaltenen Alkohols und des Wassers zu ermitteln: man kann sich dabei auf den gewöhnlichen Alkohol und das Glycerin beschränken, und selbst noch letzteres übersehen, ohne dass das Resultat bemerklich unrichtig wird. Man bestimmt hierauf den Säuregehalt der Flüssigkeit durch gewöhnliche Titrirung, am besten mit Barytwasser. Nach den so gefundenen Zahlen giebt alsdann die folgende Tabelle, welche aus des Verf.'s Versuchen abgeleitet ist, das Verhältniss an vorhandenem Aether oder, genauer ausgedrückt, den Antheil Alkohol an, welcher mit den Säuren in den Aethern verbunden ist; denn das absolute Gewicht dieser Aether ist nicht bekannt, so lange die Säuren nicht einzeln bekannt sind.

Verhältniss Gewicht des in Aether verwandelten Alkohols
des Wassers des Alkohols (das Gewicht des der freien Gesammtsäure
nach dem Gewichte. äquivalenten Alkohols = 100 gesetzt).

5	8,5
10	14,5
15	20,5
20	26,0
25	32,0 ungefähr
	10 15 20

Statt dieser Tabelle kann man auch einfach die folgende Formel benützen, worin y den Bruchtheil in Aether verwandelten Alkohols (wie oben bestimmt) und A den Procentgehalt eines, blos aus Alkohol und Wasser bestehenden Gemisches bezeichnet:

$$y = 1,17 A + 2,8.$$

Diese Formel ist anwendbar, so lange die Flüssigkeit nicht über 20 bis 25 Proc. Alkohol enthält. Als Beispiel wählt der Verf. Formichon-Wein (Beaujolais) von 1858. Derselbe ist alt genug, um die Bildung der Aether darin als vollendet ansehen zu können. In diesem Wein wurden auf 88 Theile Wasser 12 Theile Alkohol gefunden; es ist daher y = 16,8. Der Säuretitre desselben ist für 1 Liter äquivalent 6 Grm. Essigsäure, also 4,6 Grm. gewöhnlichem Alkohol; hieraus folgt, dass die Alkoholmenge, welche darin als Aether vor-

handen, gleich ist  $\frac{4.6 \times 16.8}{100}$  = 0.8 Grm. per Liter. Die ge-

bundene Säure ist 1,0 Grm. und die Gesammtsäure, sowohl freie als gebundene, 7,0 Grm. Essigsäure äquivalent. - Dieses Resultat wurde durch folgenden Versuch bestätigt gefunden. Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass 50 Kubikcent. des bezeichneten Weins zur Sättigung 32,5 Kubikcent, Normalbarytwasser erfordern, brachte der Verf. 50 Kubikcent, des Weins mit 50 Kubikcent, Barytwasser in einen Kolben, und erhitzte diesen nach dem Zuschmelzen zwei Tage lang auf 1000 C. Nach dieser Zeit fand er die neutralisirte Gesammtmenge Barvt = 38.6 Kubikcent. Durch die Reaktion bei 1000 waren alse 6,1 Kubikcent. Barytwasser neutralisirt worden. Obwol nun der Wein verschiedene durch die Alkalien bei 1000 veränderbare Substanzen enthielt, welche hierzu beigetragen haben könnten, so ist deren Menge doch so gering, dass man diese Neutralisation fast ganz der Zersetzung der Aether beimessen kann (was aber selbstverständlich nicht mehr Geltung hat, wenn der Wein noch Zucker enthält). Neutralisation beträgt 19 Proc. des ursprünglichen Säuretitre, während die Formel 17 ergiebt.

Bei vorstehender Berechnung des in Aether verwandelten Alkohols wurde vom Gleichgewichtszustand ausgegangen. Wollte man dagegen als Ausgangspunkt eine Flüssigkeit wählen, in welcher die Säuren und die Alkohole noch keine Wirkung auf einander ausgeübt haben (was aber in der Wirklichkeit nie vorkommt, weil der Alkohol sofort nach seiner Entstehung in der gährenden Flüssigkeit allmälig zu wirken beginnt), so würde man folgende Tabelle erhalten:

Gewicht (z) des Alkohols, welcher in Aether übergehen wird, wenn der Alkohol, welcher der Gesammtsäure äquivalent ist, gleich 100 gesetzt wird.

Wassergehalt.	Alkoholgehalt (B).	gleich 100 g
95	5	8,0
90	10	12,5
85	15	17,0
80	20	21.5

Dieser Tabelle entspricht die Formel: z = 0,9 B + 3,5.

Diese zwei Tabellen repräsentiren die beiden Grenzen, zwischen denen sich der Zustand aller weinigen Flüssigkeiten befindet, in welchen die Reaktion zwischen den Säuren und Alkoholen noch nicht vollendet ist

II. Die Aufeinanderfolge der Aetherbildungserscheinungen in solchen Flüssigkeiten hängt sowol von der Zusammensetzung der Flüssigkeiten unmittelbar nach beendigter Gährung, als auch von den Veränderungen ab, welche sie während ihrer Aufbewahrung erleiden können. Die von der anfänglichen Zusammensetzung der ausgegoh-

renen Flüssigkeit abhängenden Wirkungen können nach den Resultaten der Untersuchungen des Verf. im Allgemeinen vorher bestimmt werden. In einer verdünnten Flüssigkeit erfolgt nach einiger Zeit die Verbindung gerade so wie in einem blossen Gemisch von Alkohol und Wasser, und macht auch weiterhin den gleichen Fortschritt. Operirt man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol und Essigsäure zu gleichen Aequivalenten, so sind 2/2 der möglichen Aethermenge nach 5 bis 6 Monaten und 5/6 nach einem Jahre gebildet. In zwei Jahren ist die Reaktion noch nicht beendet, wohl aber sind in dieser Zeit 15/16 der möglichen Aethermenge fertig. Mit den mehrbasischen Säuren, wie denjenigen, welche im Wein vorwalten, erfolgt die Verbindung des Alkohols etwas rascher. Die Wärme beschleunigt, die Kälte verlangsamt sie. Diese Andeutungen geben ein Bild von dem allgemeinen Gang der Aetherbildung, während die Erscheinungen im Einzelnen von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängen. Man sieht hieraus. dass der Säuregrad des Weins nach und nach abnehmen muss, so dass die gewöhnlichen Sorten in 2 bis 3 Jahren 1/8 bis 1/6 ihrer freien Saure, je nach ihrem Alkoholgehalt, durch die blosse Entstehung der Aether verlieren.

Bei vorstehendem Resumé ging der Verf. von der Voraussetzung aus, dass das Verhältniss zwischen Alkohol, Säure und Wasser in des Flüssigkeiten sich während ihrer Aufbewahrung nicht ändert. In der Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall, denn mancherlei Ursachen können die Menge des Alkohols oder der Säure vergrössern oder vermindern. Im Allgemeinen kann man diesen Einflüss dahin bezeichnen: so oft der Alkohol 1) oder die Säure 2) zunimmt, neigt sich die Aetherbildung einer Vermehrung zu, indem alsbald eine langsame Reaktion beginnt. So oft der Alkohol 3) oder die Säure 4) sich verminden, kann sich auch weniger Aether bilden, und falls die Reaktion schon an ihrer Grenze angelangt ist, wird eine gewisse Menge Aether wieder zersetzt; letzteres kann aber auch durch gewisse Fermente bewirkt werden.

III. Um hinsichtlich der Neutralisation der Säuren durch die Alkohole in den Weinen weiter zu gehen, müsste man genan wissen,

Zusatz von Alkohol oder von Zucker; langsame Spaltung der im Safte enthaltenen Glykoside mit nachfolgender neuer Gährung; Endosmose in den Holzfässern; Gefrieren u. s. w.

<sup>2)</sup> Besondere Gährungen; Spaltung von Glykosiden und Amiden; Oxydation etc.

<sup>3)</sup> Verdunstung, Oxydation etc.

<sup>4)</sup> Besondere Gährungen; Fällung des Weinsteins in Folge der Vermehrung des Alkohols oder eines Zusatzes von neutralem weinsaurem Kali etc.

welche Aether und welche Säuren darin vorkommen, worüber aber bis jetzt nur Weniges bekannt ist. Der Verf. theilt jedoch in dieser Beziehung einstweilen folgende Resultate mit: 1) Die Säuren des Weins gehören meistens der Gruppe der sauerstoffreichen fixen oder wenig flüchtigen, und mehrbasischen an, wie die Weinsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure etc. Das beweisen unter anderen nachstehende Thatsachen: Schüttelt man Wein mit seinem gleichen Volumen Aether, so tritt er an diesen nur sehr wenig Säure ab, ungefähr eben so viel als der Aether aus einer Weinsäurelösung von gleichem Wenn aber der Wein andere Säuren mit vier Gehalte aufnimmt. Aequivalenten Sauerstoff als Essigsäure enthielte, so würde man dieselben in der ätherischen Lösung finden müssen. Dieselben Säuren besitzen einen charakteristischen Geruch, welchen der Wein ebenfalls zeigen musste, da so viel Wasser vorhanden ist, dass mindestens 4/g des Gesammtgewichtes der Säuren und oft mehr, frei bleiben. Ausser bei einigen spanischen Weinen, die einen bockartigen Geruch haben. bemerkt man aber nichts hiervon. 2) Die mehrbasischen Säuren, wie die Weinsaure und die Bernsteinsaure reagiren, wie der Verf. gefunden hat, in geringer Menge auf ein Gemisch von 90 Theilen Wasser und 10 Theilen Alkohol, indem hauptsächlich Aethersäuren, wie Aethyl-Bernsteinsäure, Aethyl-Weinsäure etc. entstehen. Die in diesem Falle gebildete Menge neutralen Aethers ist gering und beträgt weniger als 1/20 vom Gewicht des sauren Aethers. 3) Dieses Resultat findet auf die von dem Verf, untersuchten Weine Anwendung, wovon er sich durch folgenden Versuch überzeugt hat. In einem halben Liter Wein werden die Säuren durch Aetzkali in sehr geringem Ueberschuss abgestumpft und dann wird die Flüssigkeit sogleich mit 250 Kubikcent. reinem Aether versetzt. Nach dem Umschütteln wird der überstehende Aether, welcher fast sämmtliche neutrale Aether enthalten muss, decantirt, filtrirt und in eine ausgezogene sehr starke Glasröhre gebracht. dieser fügt man noch 10 Kubikcent, titrirten Barytwassers hinzu, schmilzt sie zu und erhitzt sie 100 Stunden lang auf 1000 C. dann wird der Baryt neuerdings titrirt. Der Titreverlust 1) wäre dem Gewicht des in den neutralen Aethern des Weines enthaltenen Alkohols proportional, wenn diese neutralen Aether die einzigen Substanzen unter den vom Aether dem neutralisirten Wein entzogenen wären, welche die Alkslien zu sättigen vermögen. Er fand in der That, dass

<sup>1)</sup> Der Verf. hat stets diesen Verlust nach demjenigen corrigiren müssen, welchen ein gleiches Volum desselben Aethers, unter denselben Umständen mit Baryt behandelt, bemerken liess, da er keinen Aether erhalten konnte, welcher ganz ohne Wirkung auf Baryt gewesen wäre. Es entsteht hierdurch eine dem Aldehydharz analoge Substanz.

Wagner, Jahresber, IX.

0,100 Grm. Essigäther, in 100 Kubikcent. eines Gemisches von 10 Theilen Alkohol und 90 Theilen Wasser gelöst, ziemlich genau durch die beschriebene Methode bestimmt werden konnte. Leider enthielt der Aetherauszug des Weines verschiedene von den neutralen Aethern unterschiedene Stoffe, welche den Baryt neutralisiren können. Desshalb repräsentirt der Titreverlust der alkalischen Lösung nicht sowol das Gewicht des in den Aethern gebundenen Alkohols, als vielmehr eine Maximalgrenze, unter welcher dieses Gewicht bleibt. dem Formichon-Wein (Beaujolais) vom Jahr 1860 ist das Gewicht des in den neutralen Acthern enthaltenen Alkohols geringer als 1 30000 vom Gewicht des Weines und geringer als 1/3000 des Gesammtalkohols. Beim Pomard-Wein vom Jahr 1858, welcher eine sehr ausgesprochene Blume besitzt, ist das Verhältniss geringer als 1 13000 des Weingewichtes; bei Medoc von 1858 ebenso; bei Saint-Emilion vom Jahr 1857 geringer als 1/12000. Es geht hieraus hervor, wie gering die Menge neutraler Aether im Weine überhaupt ist. Allerdings kann sie dennoch einen erheblichen Einfluss auf Geruch und Geschmack haben, aber die Natur der Bestandtheile, welche in so geringer Mengevorkommen, ist durch die jetzt zur Verfügung stehenden analytischen Mittel nicht festzustellen. "Der Verf. bemerkt noch, dass bei der Behandlung des Aetherextrakts von mehreren Litern Formichonwein (welche vor der Behandlung mit Aether neutralisirt worden waren) mit Kalk im zugeschmolzenen Rohre kein unlösliches Kalksalz in bemerkbaren Mengen entstanden ist, sondern sich hierbei nur lösliche Kalksalze, aber in zur Untersuchung zu geringer Menge bildeten. folgt aus diesen Thatsachen, dass die in den Weinen enthaltenen Aether, deren Menge durch obige Formeln berechnet werden kann, hauptsächlich saure Aether sind. Solche Aether sind aber in der Regel nicht flüchtig und fast ohne Wirkung auf den Geruch; wohl aber haben sie auf den Geschmack Einfluss und ihrer langsamen Bildung glaubt er vorzugsweise die Vermischung der verschiedenen und verschieden lange dauernden Geschmäcke der jungen Weine zuschreiben zu müssen, welche dann nach und nach in den für die gleichen Weine nach einigen Jahren bezeichnenden andauernden Geschmack übergehen.

IV. Dem Vorstehenden zufolge muss der Einfluss der Aetherbildung auf die Blume des Weines ein sehr geringer sein. Sie erklärt z. B. nicht die grosse und rasche Aenderung des Geschmackes, wenn der Wein erhitzt wird oder eine grosse Fläche desselben mit der Lutt in Berührung ist, denn beide Umstände vermögen das Verhältniss der Aether nicht plötzlich zu ändern. Die Bestandtheile, welchen der Wein seinen eigentlichen Geschmack verdankt, sind ganz anderer Art. Man kann sie durch Schütteln des Weines mit gewöhnlichem Aether

ausziehen und dann durch Verdunstung des letztern bei niedriger Temperatur und vollkommenem Luftabschluss isolirt erhalten. so erhaltene Auszug beträgt dem Gewichte nach weniger als 1/1000 des Der Weingeschmack und die Blume sind in diesem Extrakt concentrirt, während der Rückstand, wenn man den Aether durch einen Gasstrom daraus entfernt hat, beide fast nicht mehr zeigt, sondern unangenehm sauer und alkoholisch schmeckt. Das so erhaltene ätherische Extrakt ist äusserst empfindlich gegen alle Einflüsse, welche die Blume des Weines modificiren können. Schon beim Erwärmen auf 35 bis 400 C. nimmt es einen dem des erhitzten Weines ähnlichen Geschmack an. Dieses Extrakt besitzt gleichzeitig den gewöhnlichen Weingeruch und den specifischen Geruch der zu seiner Darstellung angewandten Weinsorte. Es besteht aus verschiedenen Stoffen, unter welchen der Verf. folgende sowol in den untersuchten Burgunder- wie Bordeaux-Weinen gefunden hat: 1) eine geringe Menge Amylalkohol, 2) ein in Wasser unlösliches flüchtiges Oel, vielleicht Oenanthäther; 3) eine geringe Menge Saure, welche bei vorheriger genauer Neutralisation des Weines mit Kali nicht in das Extrakt gelangt. Auch kann man hierdurch eine Spur gelben Farbstoffs zurückhalten, welche sonst im Extrakt vorkommt. Alle diese Bestandtheile hängen nicht mit den charakteristischen Eigenschaften der Weine zusammen; anders verhält es sich mit der folgenden Verbindung; 4) einen viel wichtigeren Stoff, dessen leichte Veränderung unter dem Einfluss der Luft und der Wärme derjenigen des Weines entspricht. Dieser Stoff reducirt in der Kälte das ammoniakalische Silberoxyd, fällt das weinsaure Kupferoxydkali und wird durch Kali gebraunt. Er ist nicht flüchtig, aber mit Aetherdampf verflüchtigt er sich schwach. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich; von Aether wird er dem Wasser entzogen, nicht aber von Schwefelkohlenstoff. Wärme verändert ihn ausserordentlich In einem Extrakt einige Zeit der Luft ausgesetzt, wird er Dieser Stoff ist vom gewöhnlichen Aldehyd durchalsbald zerstört. aus verschieden, welchen verschiedene Beobachter im Wein angegeben haben, welchen Berthelot aber darin nicht wahrnehmen konnte; 5) einen Stoff, welcher wenig flüchtig ist, dessen Geruch ebenfalls entfernt an den des Weines erinnert und auf welchen das ammoniakalische Silberoxyd nicht wirkt. Vielleicht ist derselbe ein Umwandlungsprodukt des vorhergehenden. Es fehlte dem Verf, an Material, um diese verschiedenen Bestandtheile einer genaueren chemischen Untersuchung unterwerfen und ihre Natur feststellen zu können, was übrigens durch die grosse Unbeständigkeit des oxydirbaren Stoffes sehr erschwert Allein es scheint, dass eben die Eigenschaften dieses letztern von Wichtigkeit für die Erklärung der meisten Erscheinungen in Hinsicht auf den Geschmack und die Blume des Weines sind.

Bei späteren Versuchen über das Bouquet des Weins fand Berthelot 1), dass, als er Weine (Clos-St.-Jean und Thorin) durch Schütteln über Quecksilber mit Sauerstoff sättigte, das Bouquet derselben verschwand und einem · höchst unangenehmen Geruche nach Sättigt man diese Weine dagegen mit saurem Weine Platz machte. Kohlensäure, so bleibt ihre Blume ganz unverändert. Das Volumes des vom Weine Anfangs absorbirten Sauerstoffs entspricht, wenn man es mit dem des verdrängten Stickstoffs vergleicht und der Zusammensetzung der über dem Weine stehenden Luft Rechnung trägt, ziemlich genau dem Löslichkeitsverhältnisse dieser Gase in einer wassrige Flüssigkeit, woraus hervorgeht, dass sich der Sauerstoff Anfangs nur Nach 3 bis 4 Minuten aber hat 1 Liter Thorin den dritten Theil des Anfangs nur absorbirten Gases, nämlich 10,5 Kubikcent... chemisch gebunden: nach weiteren 2 Tagen hat der Liter Wein noch 10 Kubikcent., nach noch 2 Tagen nur 4,5 Kubikcent. u. s. w. Sauerstoff gebunden, während zugleich die rothe Farbe des Weins lebhafter geworden ist und das blaue Pigment oxydirt zu sein scheint. chemische Absorption des Sauerstoffs wird durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt und erfolgt fast augenblicklich auf Zusatz eines Diese Thatsachen zeigen, dass der fertige Wein mit grösster Sorgfalt vor dem Einflusse der atmosphärischen Luft geschützt werden muss, da schon 10 Kubikcent. Sauerstoff oder 50 Kubikcent. Lutt genügen, sein Bouquet vollständig zu vernichten. Indess befordert vielleicht die Gegenwart einer kleinen Menge Sauerstoff die anfangliche Entwickelung des Bouquets. Der Verf. ist daher auch geneigt. dem langsamen Eindringen des Sauerstoffs in die Flaschen die ganzliche Zerstörung der Blume zuzuschreiben; der verdorbene Geschmack gefrorenen Weines rührt ohne Zweifel von der unvermeidlichen Berührung der Luft mit dem beim Abziehen eine grosse Fläche darbietenden Weine her. Wenn das gewöhnliche Abziehen keinen solchen Einfluss ausübt, so rührt dies ohne Zweisel daher, dass die Berührungsfläche kleiner ist und der frische, mit Kohlensäure gesättigte Wein, der in Gegenwart der Luft eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt, nach den Gesetzen des Gasaustausches in Flussigkeiten für viel Kohlensäure nur wenig Sauerstoff aufninmt. Das Verderben des Weins in angebrochenen Flaschen und die Abnahme des Bouquets beim Umfüllen des Weins rühren von der Wirkung des Sauerstoffs her. Daraus erklärt sich auch die vollständige Vernichtung des Weingeschmacks durch Zusatz von alkalischem Mineralwasser (Vichy). Selbst das Vermischen des Weins mit Wasser (!) wirkt in hohem Grade, wegen

<sup>1)</sup> Berthelot, Compt. rend. LVII p. 795; Chem. Centralbl. 1864 p. 211.

des Sauerstoffgebalts des Wassers, schädlich auf das Bouquet und den Geschmack des Weins und ein Volum Wasser reicht hin, diese Eigenschaften des Weins ganz zu vernichten.

Maumené 1) hat behufs der Ermittelung der Natur des Bouquets des Weins einige Versuche angestellt. Nahm er zwei kleine Tropfen Oenanthäther oder das Produkt der Destillation von 60 Liter Weinhefe mit 60 Liter Wasser im Chlorcalciumbade, so erhielt die Flüssigkeit (welche und wie viel davon? W.) sofort einen Weingeruch. Hierauf gab man 1 Kubikcent. Birnenessenz (1 Vol. Valerianäther und 6 Vol. Alkohol von 360) zu; die ersten Tropfen entwickelten sofort ein Bouquet, später trat aber entschieden der Birnengeruch hervor, welcher mit dem Weingeruch nicht mehr verwechselt werden konnte. Bei Zusatz von 2 Tropfen Butteräther wurde der Geruch dem Bouquet von gutem Bouzy ähnlich. Durch Combination dieser Versuche, meint Maumené, liesse sich das Weinbouquet nachahmen. Aether, deren Süuren und Basen ein hohes Atomgewicht haben, seien hierzu am geeignetsten. Der Geschmack der so erzielten Flüssigkeiten erinnere aber nicht so sehr an den Wein, als ihr Geruch. Dumas 2) bemerkt hierzu, er habe bei seinen Versuchen gefunden, das Bouquet des Weins rühre von der Gegenwart von Aethern her, deren Säuren die mittleren und höheren Glieder der Fettsäurereihe bilden 3).

Berthelot und de Fleurieu<sup>4</sup>) untersuchten die im Wein gelösten Gase und benutzten besonders 1859er Gewächs, welches seit drei Jahren auf Flaschen lag. Die Gase bestanden aus Kohlensäure, deren Menge mit dem Alter des Weines abnimmt, ferner aus Stickgas, dessen Menge im Formichon ungefähr 20 Kubikcent. im Liter betrug. Sauerstoffgas fand sich nicht.

Pasteur<sup>5</sup>) hat seine klassischen Untersuchungen über die Gährung<sup>6</sup>) fortgesetzt, wobei er von der Beobachtung Gay-Lussac's ausgeht, dass Traubensaft nur bei Gegenwart von Sauerstoff gähren könne. Es fand sich, dass der Most nur Kohlensäure und Stickstoff, aber keinen Sauerstoff enthält. Kommt Most mit Luft in

<sup>1)</sup> Maumené, Compt rend. LVII p. 482; Chem. Centralbl. 1864 p. 210.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LVII p. 482.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1858 p. 344; 1859 p. 384 u. 386; 1860 p. 371.

<sup>4)</sup> Berthelot u. de Fleurieu, Compt. rend. LVII p. 795; Chem. Centralbl. 1864 p. 211.

<sup>5)</sup> Pasteur, Compt. rend. LVII p. 936. (Die Arbeiten Pasteur's sind auch kritisch zusammengestellt im Moniteur scientifique 1863 p. 386, 555 u. 820; 1864 p. 55, 106.)

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1859 p. 413,

Berührung, so verbindet sich der Sauerstoff derselben in dem Maasse. als er sich löst, mit darin enthaltenen oxydirbaren Substanzen. Aufnahme des Sauerstoffes verandert die Farbe des Mostes: der nach dem Keltern fast farblose Most wird nach und nach gelbbraun. man den Most in dünner Schicht mehrere Stunden lang mit der Luft in Berührung oder treibt man mit einem Blasebalg Luft in den Most 1). so tritt die Gährung weit lebhafter ein, als die des nicht lufthaltigen Bemerkenswerth ist, dass man diese Aëration während der Gährung mit demselben Erfolge ausführen kann, wenn also die Flüssigkeit schon viel Kohlensäure und Alkoholhefe enthält. Die Sättigung des Mostes mit Luft in verschiedenem Grade ist also ein Mittel, um die Dauer und die völlige Beendigung der Gährung zu beeinflussen. Wo die Lese erst im Oktober stattfindet, geschieht es häufig, dass der Wein, namentlich in den besseren Jahren, nach der stürmischen Gährung noch süss bleibt. Dieser schwach zuckerhaltige Wein ist dann noch Veränderungen unterworfen und nicht selten gährt er nach 3 bis 4 Jahren in unmerklicher Weise weiter. In allen Fällen. wenigstens bei süssen Weinen, muss die Gährung gleich Anfangs vollendet sein und es scheint daher, dass man dieses Ziel durch Aëration des Weins erreichen kann. Die vorliegenden Thatsachen ergeben ferner, dass der Wein ausserordentlich oxydable Substanzen enthält. Boussingault hat schon vor langer Zeit gefunden, dass der Wein keinen Sauerstoff enthält, und hatte gehofft, den Zusatz von Wasser durch die Analyse des im Weine enthaltenen Gases nachweisen zu können; aber bei hierüber angestellten Versuchen enthielt der Wein den nächsten Tag keinen Sauerstoff mehr. Wie aber der Most leicht oxydirbare Substanzen enthält, so auch der Wein, wenn diese auch durch die Gährung mehr oder minder verändert sind; deshalb findet man auch keinen Sauerstoff im Weine, welcher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Das Gas des in offenen Gefässen aufbewahrten Weines enthält mehr Sauerstoff, als die atmosphärische Luft, gerade wie die vom Wasser gelöste, und nur dann ist in solchem Weine kein freier Sauerstoff nachweisbar, wenn seine Oberfläche ganz oder theilweise mit Mycoderma vini überzogen ist. Der Sauerstoff der Luft, welcher sich dem der Luft ausgesetzten Weine beimischt, wird also nicht so rasch gebunden, als er sich löst; frischer Most oxydirt sich daher entweder leichter oder löst den Sauerstoff nicht so rasch, weil dieser in demselben Grade verschwindet, als er sich löst. Während und nach der Gährung ist der Most mit reiner Kohlensäure

<sup>1)</sup> Damit stimmt vollkommen das Resultat der Versuche in Württemberg (vergl. Seite 483) überein, bei welchen der Most durch Centrifugiren aus den Beeren gewonnen wurde.

gesättigt; in einer Probe neuen Weins, der an Ort und Stelle aus dem Fasse entnommen wurde, in welchem die Gährung stattgefunden hatte, fand Pasteur auf den Liter 1,481 Liter Kohlensäure: der Wein hatte eine Temperatur von 70. Sobald aber der Wein in der Kufe ausgegohren hat und auf das Fass gezogen wird, ändern sich die Verhältnisse vollständig. Die Fasswände lassen eine lebhafte Verdunstung zu, die nach der Dicke der Dauben, dem Zustande des Fasses, der Art des Weins und der Beschaffenheit des Kellers in Hinsicht auf den Luftwechsel in demselben verschieden ist. Es findet fortwährend eine Endosmose des Gases durch die Fasawande statt; das Lagern des Weins auf dem Fasse ist eine Wirkung des Sauerstoffs der langsam eindringenden Luft und ohne den Zutritt des Sauerstoffs würde der Wein immer die Beschassenheit des neuen Weins besitzen. Die Analysen, welche Pasteur an Ort und Stelle mit der im Weine enthaltenen Luft anstellte, waren so eingerichtet, dass der Wein mit der atmosphärischen Luft nicht in Berührung kam. Dieselbe enthielt keinen Sauerstoff, wechselnde Mengen Kohlensäure und ausserdem Stickstoff, dessen Menge in allen Fällen, bei einige Monate und mehrere Jahre altem Weine, annähernd dieselbe war, nämlich etwa 16 Kubikcent. im Liter. Da der neue Wein, wenn er auf das Fass gefüllt wird, nur Kohlensäure enthält, so muss dieser Stickstoff nothwendig aus der atmosphärischen Luft stammen, und ist der Wein mit Stickstoff gesättigt, so war er es auch mit Luft, aber der Sauerstoff derselben wurde zur Oxydation verwendet und unterhielt diese ununterbrochen. Minimum des so aufgenommenen Sauerstoffs lässt sich aus der Volumverminderung des Weins auf dem Fasse oder durch die Menge Flüssigkeit bestimmen, welche zum Nachfullen verbraucht worden. genauen Erörterungen nahm ein Stück Bourgogne von 228 Liter in einem Jahre um mehr als 10 Liter ab und die abgedunstete Flüssigkeit war durch Stickstoff und Kohlensäure ersetzt. Es wird also der Sauerstoff von mehr als 10 Liter Luft jährlich vom Weine gebunden und da man den Wein meist 3 bis 4 Jahre und manchmal länger auf dem Fasse hält, so lässt sich berechnen, dass der Liter Wein in dieser Zeit 30 bis 40 Kubikcent, reinen Sauerstoff absorbirt. Dies ist indess nur das Minimum. Derselbe Wein, der neu 11/9 Liter Kohlensäure im Liter gelöst enthielt, enthielt 2 Jahre später, während welcher Zeit er nur 2 Mal, im Mai und Juli, abgezogen worden war, nur 200 Kubikcent., ein Unterschied, welcher eine Vorstellung von der Grösse der Gasdiffusion zwischen Wein und Atmosphäre geben kann, und die vom Weine absorbirte Sauerstoffmenge beläuft sich sicher über 30 bis 40 Kubikcent. Es scheint unzweiselhaft, dass diese Oxydation den Wein alt macht, ihm die herben Bestandtheile entzieht und Anlass zu den Ablagerungen in den Fässern und Flaschen giebt. Direkte Versuche Pasteur's haben ergeben, dass der Sauerstoff den neuen Wein alt und milde macht, während sich gleichzeitig Sedimente bilden. Nach anderen, allerdings noch nicht lange genug fortgesetzten Versuchen wird der Wein in hermetisch geschlossenen Gefässen nicht alt und setzt nur sehr wenig ab; doch muss die Einwirkung des Sauerstoffs, wenn sie günstig sein soll, langsam und gemässigt von statten gehen; übertreibt man, so beobachtet man die von Berthelot über die Verderbriss des Weins angegebenen Erscheinungen. Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht spricht noch, dass der Wein auf grossen Fässern später gut wird, als auf kleinen; sie erklärt auch die Wirkung der Reisen auf den Wein, weil die fortwährende Bewegung günstig auf die Endosmose einwirken muss, ebenso, warum sich der Wein unter Umständen auf Flaschen länger hält, als auf dem Fasse.

In seiner im Jahre 1861 veröffentlichten Arbeit über das Verhalten des Sauerstoffes zum Weine hatte Maumené¹) die Behauptung aufgestellt, dass heller Wein mit reinem Sauerstoffgase selbst unter starkem Drucke ein Jahr lang sich unverändert erhalte. Berthelot's Versuche dagegen hatten ergeben, dass rother Wein beim Schütteln über Quecksilber mit Sauerstoff sein Bouquet und viele andere Eigenschaften einbüsse. Hierauf liess Maumené²) auf 3 Sorten Rothwein (Bordeaux, Burgunder und gewöhnlichen Pariser) Sauerstoff unter Vermeidung des Quecksilbers einwirken, ohne dass er im Geringsten verdarb, er besass im Gegentheil einen lebhafteren Geschmack; daher bezeichnet Maumené das Quecksilber als die Substanz, welche den Wein verdarb; es bewirkt diese Veränderung nur langsam, wenn es rein ist, augenblicklich aber, wenn es Zinn, Zink und Blei enthält.

Berthelot<sup>3</sup>) dagegen führt als Beweis für die Richtigkeit seiner Beobachtungen an, dass es genüge, den Wein mit Sauerstoff oder Luft zu schütteln; der Sauerstoff werde rasch absorbirt und zugleich verderbe der Wein und verliere seine Blume. Das Quecksilber habe mit diesen Erscheinungen nichts zu thun, sie träten in derselben Weise ein, möge man den Wein mit oder ohne Quecksilber der Einwirkung des Sauerstoffs aussetzen. Sobald Wein den Sauerstoff auch nur einige Minuten in wirklicher Lösung enthalten könne, so sei er, nach dem Urtheile von Weinkennern, verdorben. Es sei übrigens eine gemeine Erfahrung, dass verschütteter oder sonst der Einwirkung der Luft aus-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1861 p. 437.

<sup>2)</sup> Maumené, Compt. rend. LVII p. 957; Chem. Centralbl. 1864 p. 214.

<sup>3)</sup> Berthelot, Compt. rend. LVII p. 983.

gesetzter Wein sein Bouquet verliere. Uebrigens seien seine Angaben von Pasteur vollkommen bestätigt worden.

Ferner fügt er noch Folgendes hinzu. Die Wirkung des Sauerstoffs auf den Wein ist verschieden, je nachdem sie auf einmal und durch Schütteln oder langsam und durch Diffusion stattfindet. Schütteln bemächtigt sich der Sauerstoff sofort der sehr leicht oxydirbaren Substanzen, welche mit den Aethern das Bouquet des Weins bilden; wenn dagegen der Sauerstoff bei der Diffusion langsam in die einzelnen Schichten der Flüssigkeit eindringt, so wird er nur von den leicht oxydirbaren Substanzen absorbirt; ist diese erste Einwirkung auf dieselben vorüber, so erstreckt sich die Oxydation weiter auf diese Umwandlungsprodukte und auf die anderen nicht so leicht oxydirbaren Körper. Diese allmälige, von Berthelot experimentell nachgewiesene Einwirkung schutzt die tieferen Schichten wenigstens auf einige Zeit. Wirkt der Sauerstoff langsam auf ein gegebenes Volumen Wein, so ist eine grössere Menge desselben zur völligen Zerstörung des oxydirbaren Theils des Bouquets nothwendig, als wenn dieses Gas auf einmal auf dasselbe Volumen Wein einwirkt. Der Unterschied scheint sich aber auch auf die Oxydationsprodukte selbst zu erstrecken; die Sedimente welche sich im Weine bilden, scheinen wenigstens zum Theil von dem aldehydähnlichen Körper abzustammen und der dabei entstehende harzartige Körper bildet mit einem Theile des Farbstoffs und Weinsteins eine Art Lack, eine Annahme, welche durch die Untersuchung des rohen Weinsteins, der Sedimente aus den Flaschen und der unlöslichen Abdampfungsrückstände sauer gewordenen Weins gerechtfertigt wird. Daraus erklärt sich auch die von Berthelot und Fleurieu gemachte Beobachtung, dass der Wein oft weniger Weinstein enthält, als der normalen Löslichkeit dieses Salzes, eines Gemisches von Wasser und Alkohol von dem gleichen Alkoholgehalte als der Wein, entspricht; und gleichwol waren die Wände der Weinflaschen mit einem Ueberzuge von Weinstein versehen, einem Weinsteine aber, der Farbstoffe und harzige Substanzen enthielt. Wollte man, wie Pasteur vorschlug, dieses Verhalten des Weins gegen den Sauerstoff benutzen, ihn künstlich älter zu machen, so würde man doch nur die eine Gruppe der Körper erhalten, nämlich die durch Oxydation entstehende (Aldehyde), während die Bildung der gleichfalls nothwendigen Aether hierdurch nicht hervorgerusen werden kann. In abgestandenem Weine sind gleichfalls nur die oxydablen Stoffe verschwunden, die Aether aber noch vorhanden, soweit das Verhältniss zwischen Wasser, Alkohol und Säure nicht verändert ist. Der Wein besitzt nur in einem Durchgangszustande alle seine Eigenschaften, aber die Grenzen dieser mittleren Periode sind für jeden Weinschmecker, je nach seiner Individualität, verschieden. Aehnliche Erscheinungen, welche mit dem Vorhandensein einer oxydablen, aber flüchtigeren Substanz derselben Art wie die des Weins zusammenhängen, scheinen die Bildung und die Dauer des Aepfelweins zu bestimmen; ebenso verhält es sich ohne Zweifel mit anderen gegohrenen Flüssigkeiten. Maumené¹) beharrt in seiner letzten Mittheilung dabei, dass der Wein durch den Sauerstoff nicht verdorben werde, sondern dass diese Verderbniss durch das Quecksilber, mit welchem man Flüssigkeit und Gas sperrte, herbeigeführt werde.

Nach den Mittheilungen von Nicklès<sup>2</sup>) stellt man in Frankreich mitunter gebrauten Wein (vin à la pelle) auf die Weise dar, dass man die durch Walzen zerquetschten Beeren in der Kufe 48 Stunden lang mit eisernen Krücken bearbeitet. Hierauf überlässt man die Flussigkeit sich selbst. Die Gährung tritt sofort ein und in weniger als 12 Stunden hat sich die Haube gebildet. Dadurch, dass der Traubensaft mit Sauerstoff in so innige Berührung gebracht wird. soll die Qualität des Weins wesentlich zunehmen.

L. Mever 3) berichtet über den Weinklärapparat von P. Vollmar. Der Apparat ist ein im Grossen ausgeführtes Filter, durch das mittelst einer Saug- und Druckpumpe der trübe Wein getrieben oder gesaugt wird, so dass die mechanisch beigemischten fremden Stoffe in dem Filter zurück bleiben. Das Filter besteht aus einem Bottich von Holz, welcher durch 8 Böden in 8 Theile getrennt und durch einen Deckel geschlossen wird. Der unterste Boden ist fest und solid. Die beiden anderen Böden sind zum Herausnehmen eingerichtet und durchlöchert. Der Raum zwischen den beiden letzteren nimmt die Filtermasse auf und es kann diese Masse durch Zusammenschrauben der beiden Böden, je nach Bedürfniss, mehr oder minder dicht zusammen gepresst werden. An der aussern Seite des Bottichs ist die Saugund Druckpumpe in der Art angebracht, dass vermittelst Röhrenwerks und Hähne der Raum zwischen dem untersten festen Boden des Bottichs und dem untersten durchlöcherten Boden -- auf welchem die Filtrirmasse gepresst liegt - nach Belieben mit dem Saug- oder Druckrohr der Pumpe in Verbindung gebracht werden kann. Stellt man diese Verbindung durch Oeffnen des einen und Schliessen des anderen Hahnes mit dem Saugrohr her und füllt den leeren Raum über der Filtermasse mit Wein, so wird durch die Thätigkeit der Pumpe der Wein durch die Filtermasse durchgesaugt. Reservirt man die Hähne und bringt man das Saugrohr der Pumpe mit einem Fasse voll Wein

Maumené, Compt. rend. LVII p. 1032.
 Répert. de chim. appl. 1863 p. 450.

<sup>3)</sup> L. Meyer, Mittheil. für den Gewerbeverein von Nassau 1863 Nr. 5; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 103; Polyt. Centralbl. 1863 p. 687; Polyt. Notizbl. 1863 p. 161.

vermittelst eines anzuschraubenden Schlauches in Verbindung, so wird der Wein durch die Filtrirmasse gedrückt. In beiden Fällen lässt der Wein die mechanisch beigemischten unreinen Theile in der Filtrirmasse zurück und er ist geschönt. Damit der Druck der Pumpe nicht zu stark werde, so dass er den Apparat zerstören könnte, ist ein Sicherheitsmechanismus angebracht, durch welchen, wenn der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, das Saugrohr mit dem Druckrohr in Verbindung gesetzt wird. Die Pumpe wirkt alsdann nicht eher wieder. als bis der Druck im Bottich nachgelassen hat. Ferner ist noch eine Hahnvorrichtung angebracht, durch welche die Pumpe von dem Bottich ganz abgesperrt werden kann. Auf diese Weise ist es ermöglicht, die Pumpe als Transporteur zum Füllen der Weine aus einem Fasse in ein anderes zu benutzen, indem man die Fässer vermittelst Schläuche mit der Pumpe in Verbindung setzt. Die zwischen den beiden durchlöcherten Böden befindliche Filtrirmasse besteht für Weine aus fein zertheilten, gut gereinigten Schwämmen oder aus eigenthümlich bereiteter Papiermasse. (Für andere Flüssigkeiten dürften andere poröse - vielleicht billigere - Substanzen ausreichen. Papier- oder Schwammmasse ist zum Klären der Weine durch vielfache Experimente am geeignetsten gefunden worden.) Die Vortheile, welche der beschriebene Apparat bietet, sind folgende: 1) Trüber Wein wird, durch denselben geklärt, gleich ganz hell und wird hell bleiben, wenn er ausgegohren hat. (Ist Wein noch nicht völlig gegohren, so ist er durch keine Schönung dauernd hell zu machen.) 2) Der Klärungsprocess bedarf nur der zum Durchtreiben des Weines nöthigen Zeit. Die Leistungsfähigkeit richtet sich nach der Grösse der Filterfläche, respective dem Durchmesser des Bottichs, und der mehr oder weniger grossen Trübung des Weines. Durchschnittlich kann man annehmen, dass mit einem Apparate von 2 bis 4 Fuss Bottichdurchmesser per Tag 1200 bis 3600 Liter oder 1 bis 3 Stück Wein geklärt werden können. 3) Kranke, zähe Weine, oder solche, welche durch ein anderes Schönungsverfahren verdorben sind, können klar gemacht werden, und verlieren allen Beigeschmack, der seine Ursache in der Trübe hat. 4) Rohe Weine, kaum vergohren, werden, wenn sie durch den Apparat durchgesaugt werden, milder und älter von Geschmack, weil sie durch das Saugen einen Theil ihrer freien Kohlensäure verlieren. 5) Die Weine verlieren nichts an werthvollem Gehalt und können desshalb die feinsten Weine durch den Apparat geklärt werden. 6) Bei Weinmischungen durch den Apparat wird die sonst leicht entstehende Trübung vermieden, sowie auch der getrennte "Geschmack", indem die Mischung inniger ge-7) Durch den Apparat können rothe Weine geklärt werden, ohne Verlust an Farbe.

Berthelot und A. de Fleurieux 1) bestimmten den Weinstein, die Weinsäure und das Kali im Wein. I. Zur Bestimmung des Weinsteines setzt man zu 10 Kubikcent. Wein in einem Kolben 50 Kubikcent. eines Gemisches von gleichen Volumen Aether und Alkohol und lässt den verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. Während dieser Zeit scheidet sich der Weinstein an den Kolbenwänden ab mit Ausschluss von 0,002 Grm. Weinstein; welche abgezogen werden müssen. Der Absatz im Kolben wird mit dem Gemisch von Alkohol und Aether gewaschen, dann mit dem Filter und mit Wasser in einen Kolben gebracht, erhitzt und mit Barytwasser tit-Letzteres ist so gestellt, dass 10 Kubikcent. dieser Lösung etwa 50 Kubikcent. Barytwasser erforderten. Dieses Verfahren wurde ferner für Flussigkeiten geprüft, welche einen Ueberschuss von Weinsäure und für solche, welche noch andere organische Säuren enthielten. Es bleibt immer annähernd richtig, selbst wenn beträchtliche Mengen der letzteren zugegen sind; nur bei einem ausserordentlichen Ueberschuss derselben ist es nicht am Platze. Solche Fälle sind aber bei Weinuntersuchungen selten und lassen sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, an bestimmten Merkmalen des Weines wahrnehmen. Anwendung dieser Untersuchungsmethoden auf verschiedene Weine hat sich Folgendes herausgestellt: 1) Bei einigen Weinen war die Menge des darin gelösten Weinsteins genau dieselbe wie in einer gesättigten Lösung von Weinstein, welche dasselbe Verhältniss von Wasser und Alkohol, wie der Wein enthielt. Diess gilt namentlich für folgende Weine, deren Säuregehalt im Ganzen etwa das Sechsfache von dem des Weinsteins war: Formichon 1860 und 62 (3 Grm. per Diese beiden Weine enthalten keine freie Weinsäure, wol aber andere organische Säuren im freien Zustande. 2) Meistens aber ist weniger Weinstein als in einer gesättigten Lösung desselben vorhanden. Der Unterschied beträgt bis zur Hälfte bei Formichon 1859 und Savigny 1860, bei Medoc 1858 und gewöhnlichem Montpellier. Savigny 1859 und St. Emilion 1857 enthalten kaum 1/3 des zur Sättigung nothigen Weinsteins. Am wenigsten fand sich in Savigny 1861, welcher dem Gefrieren unterzogen worden war (unter 1 Grm. per Liter), und in Sautenay 1858, der etwas verdorben und wiederholt geschönt worden war (1/9 Grm. per Liter). In keinem Fall betrug der Weinsteingehalt mehr, als derjenige einer gesättigten Lösung. Das im Wein enthaltene Weinsteinquantum steht mit seinem Gesammtsäuregehalt in keinem Verhältniss. Bei zwei Weinen von gleichem Al-

<sup>1)</sup> Berthelot und A. de Fleurieu, Compt. rend. LVII p. 394; Moniteur scientif. 1864 p. 54; Chem. Centralbl. 1864 p. 204; Dingl. Journ. CLXXI p. 217.

kohol- und gleichem Säuregehalt, Formichon 1859 und 1862, beträgt der Weinsteingehalt des einen doppelt so viel wie derjenige des anderen. Die höchste gefundene Zahl traf beim jüngsten Wein ein, dessen Weinsteingehalt demjenigen einer gesättigten Lösung entsprach. Es folgt hieraus, dass die Verschiedenheiten dieses Gehaltes keineswegs als Folge einer Zersetzung des Weinsteins durch die im Wein enthaltenen freien Säuren zu betrachten sind. Auch enthielten zwei drei Jahre alte Proben von Formichon 1857, wovon eine in einer Flasche, die andere in einem luftleer gemachten und dann zugeschmolzenem Kolben aufbewahrt worden war, genau die gleiche Menge Weinstein.

III. Die beschriebene Methode kann auch, wie folgende Versuche zeigen, zur annähernden Bestimmung der Gesammtmenge von Weinsäure und selbst von Kali in den Weinen benutzt werden. verdunnte Weinsaurelösung wird in zwei gleiche Theile getheilt, die eine genau mit Kali neutralisirt und nun beide wieder gemischt. Fügt man dann zu dieser Mischung Aether-Weingeist, so fällt alle Weinsäure als Weinstein (mit Ausnahme der im Gemisch löslichen Spur von Weinstein) aus. Geringe Mengen zugefügter organischer Säuren ändern die Resultate nicht bemerklich. 2) Um also zu erkennen, ob ein Wein ausser Weinstein auch freie Weinsäure enthält, braucht man nur 50 Kubikcent. von diesem Wein zu nehmen, davon 10 mit Kali zu neutralisiren, dann die übrigen 40 zuzusetzen, hernach 1/s des Gemisches zu entnehmen und dieses mit 50 Kubikcent. Aether-Weingeist zu versetzen. Enthielt der Wein freie Weinsäure, so erhält man einen reichlicheren Niederschlag als mit der ursprünglichen Flüssigkeit. Das Plus von Niederschlag entspricht ungefähr der Hälfte des Gewichtes freier Weinsäure in Wein. Dieses Verfahren passte für alle von dem Verf. untersuchten Weine, da ihr Gesammtsäuregehalt stets viel grösser war, als der ihrem Weinsteingebalt entsprechende. Man kann aber nicht annehmen, dass neutrales weinsaures Kali und eine organische Säure neben einander vorkommen; denn eine Lösung von Weinstein, mit einer Spur Essigsäure versetzt giebt nach Zusatz des Aether-Weingeistes einen Niederschlag von Weinstein. Ferner war auch die Genauigkeit der Methode daraus ersichtlich, dass geringe Zusätze von Weinsaure zum Formichon-Weine sich im Niederschlage wieder fanden. 3) Die Untersuchung verschiedener Weine nach dieser Methode zeigte, dass die meisten derselben keine freie Weinsaure enthalten. Diess gilt namentlich für; Formichon 1860, 1861, 1862; Savignv 1859, 1860, 1861 gefroren; Savigny 1862 (rothen und weissen Pinot); gewöhnlichen Montpellier; Medoc 1858; St. Emilion 1857. In einigen Fällen veranlasste der Kalizusatz eine Vermehrung des Niederschlags; so bei Formichon 1858 und Brouilly 1858 (bei diesen war die freie Saure gleich der Hülfte der im Weinstein enthaltenen Säure), und bei Formichon

1859. Bei letzterem betrug die freie Weinsäure das Doppelte derienigen im Weinstein und zwar 2,2 Grm. per Liter; die Gesammt-Weinsanre (freie und gebundene) betrug 3,3 Grm.; diess ist der höchste Weinsauregehalt welchen wir in den Weinen gefunden haben. Den geringsten Weinsäuregehalt zeigte gefrorner Savigny von 1861 (Gesammtmenge der Weinsäure = 0,7 Grm. per Liter) und verdorbener Sautenav 1858 (0,4 Grm.). Bei den meisten Weinen zeigt der Weinsteingehalt auch den Gehalt an Weinsäure an, welche von jenem 4/5 beträgt. Nichtvorkommen freier Weinsäure in den meisten der untersuchten Weine ist eine sehr wichtige Thatsache. Der Säuregehalt des Weinsteins repräsentirt stets nur einen geringen Bruchtheil des Gesammt-Sauregehaltes der Weine. Bei Formichon 1858 ist z. B. die Gesammt-Säuremenge äquivalent 7,4 Grm. Weinsäure per Liter, während der Weinstein nur 1.1 Grm. Weinsäure repräsentirt und ausserdem bloss 0.5 Grm. freie Weinsäure vorhanden ist; es bleibt daher noch da-Aequivalent von 5,8 Grm. Weinsaure, welches von anderen Sauren Davon liefert die Bernsteinsäure nach Pasteur's Versuchen höchstens 1.5 Grm. und die Essigsäure nach Béchamp's Versuchen einige Decigramme. Es bleibt also noch immer eine beilänfig 4 Grm. Weinsäure äquivalente Säuremenge, welche fixe Säuren reprasentirt, die wenig oder gar nicht bekannt sind. Hierzu kommt endlich noch das Gewicht der Säuren, welche mit den im Wein enthaltenen Basen verbunden sind.

J. J. Pohl 1) hat chem isch-technische Untersuchungen österreichischer Weine veröffentlicht. Die Arbeit bietet einen schätzbaren Beitrag zur nähern Kenntniss des Weines und sei allen Denen, die sich für Oenologie interessiren, warm empfohlen. Der Verf. ermittelte die Dichte bei 150 (a), den Säuregehalt (b), die Mengeder Asche (c), den Alkoholgehalt (d), den Extraktgehalt (e), stellte Versuche an über den Albumingehalt und den Zucker- und Glyceringehalt der Weine und schliesst mit Bemerkungen über das Vorkommen, die Bauart, die Bodenverhältnisse, die Kellerbehandlung etc. der untersuchten Weine, so wie deren Farbe, Geschmack, Kohlensäuregehalt, sonstige Eigenschaften und Handelspreise. Die Hauptergebnisse (Mittelzahlen) der Untersuchung sind im Folgenden zusammengestellt:

<sup>1)</sup> J. J. Pohl, Chemisch-technische Untersuchungen österreichischer Weine, Wien 1864. Verlag von Carl Helf.

Weine aus	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
			G	ewichtsproce:	nte
Böhmen	0,9945	0,561	0,197	8,56	2,26
Croatien	0,9945	0,705	0,168	8,48	2,01
Krain	0,9953	0,603	0,181	7,35	2,00
Mähren	0,9937	0,577	_	8,60	2,02
Nieder-Oesterreich	0,9954	0,680	0,200	9,13	2,64
Siebenbürgen	0,9914	0,469		9,49	1,75
Slavonien	0,9946	0,659	0,191	8,54	2,23
Steiermark	0,9947	0,675	0,163	9,28	3,03
Tirol u. Vorarlberg	0,9959	0,523	0,184	6,40	1,74
Ungarn	0,9952	0,502	0,180	9,77	2,62

Was das Vorkommen von Albumin in den Weinen betrifft, so ergab die Untersuchung, dass gut ausgegohrene, ungekünstelte und nicht mit einem grossen Ueberschuss von Eiweisskörpern abgeklärte österreichische Weine entweder gar keine oder nur Spuren von Eiweissstoffen enthalten. Der Gehalt an Zucker betrug 1,41 bis 4,68 Proc. (bei einigen Weinen war der Zucker Rohrzucker — Beweis für eine nachträgliche Versetzung dieser Weine mit Rohrzucker), an Glycerin bis zu 2,60 Proc. Mit dem zunehmenden Alter der Weine nimmt der Glyceringehalt ab, ja in sehr alten Weinen kommt wahrscheinlich gar kein Glycerin mehr vor, durch welche Abnahme sich, meint der Verf., die Speere (Magerkeit) alter Weine erklären liesse. In allem Uebrigen sei auf die werthvolle Schrift selbst verwiesen.

- J. J. Pohl¹) veröffentlichte eine Brochüre unter dem Titel Behelfe zum Gallisiren der Weine. Als warmer Vertheidiger des Gallisirens giebt er darin eine Anleitung zur "rationellen" Anwendung des Gall'schen Verfahrens (Berechnung der dem Traubensafte beizufügenden Zucker- und Wassermenge, passende Gewinnung des Traubensaftes, so wie Kellerbehandlung der gallisirten Weine). Den Schluss bildet die genaue Angabe eines Verfahrens zur Bestimmung des Gehaltes käuflichen Stärkezuckers an reinem wasserfreien Zucker. Zahlreiche Tabellen erleichtern den Gebrauch des Buches ²).
  - A. Vogel3) bewies durch Versuche die (bereits von Kaiser,

<sup>1)</sup> J. J. Pohl, Behelfe zum Gallisiren der Weine, Wien 1863, Verlag von Carl Helf.

<sup>2)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass in den weinproducirenden Ländern Südwestdeutschlands, in denen das Gesetz den Gallisirer als Fälscher verfolgt, sich die Handels- und Gewerbekammern noch nie für die Aufhebung des angezogenen Gesetzes ausgesprochen haben. In diesen Gremien, in denen die Gallisirungsfrage schon oft ventilirt wurde, stellte man sich allerdings nicht auf den eins eitig en Standpunkt des Chemikers, sondern erwägt auch die volkswirthschaftliche Seite der Frage, die je nach lokalen Faktoren eine verschiedene Färbung zeigt.

<sup>3)</sup> A. Vogel, Buchners Repertor. XII p. 397.

Reichelt und A. dargethane) Brauchbarkeit der Hally metrie zur Weinprobe. Bei der Untersuchung zweier Weinsorten ergaben sich folgende Zahlen:

9	I. S	orte.	II. So	rte.
	Extrakt	Alkohol	Extrakt	Alkoho!
1. Hallymetr. Probe	2,16	10,10	2,50	10.38
2. Destillation		9,50	_	10,26
3. Abrauchen 1)	2,18	_	2,45	

A. W. Hofmann?) erwähnt in seinem Bericht über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 die gegen wartig übliche Weinsäurebereitung. Es sei aus dem Bericht die Methode von Kessler (1858) hervorgehoben, nach welcher das Kali ans dem Weinstein behufs der Fabrikation der Weinsäure mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure (vergl. S. 345) abgeschieden und das Kieselfluorkalium durch Kochen mit kohlensaurem Kalk zersetzt wird; es bildet sich kohlensaures Kali und Kieselfluorcalcium, welches von Neuem zur Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure dient. Diese Methode hat den Vorzug, dass das Kali als kohlensaures Kali und nicht als Chlorkalium auftritt. Der von Kuhlmann<sup>3</sup>) vorgeschlagenen Methode der Weinsaurebereitung mittelst kohlensauren Baryts und Chlorbarinms wird der Vorwurf gemacht, dass der weinsaure Baryt in Wasser weit löslicher sei als der weinsaure Kalk und dass daher beim Auswaschen des Niederschlages viel verloren gehe. Gatty 4) sucht das Kali auch als kohlensaures Kali abzuscheiden; zu dem Ende wird das neutrale weinsaure Kali, welches nach der Sättigung des Weinsteins mit Kreide zurückbleibt, mit Kalkmilch versetzt, und nach geschehener Umsetzung Kohlensäure hindurch geleitet. Die Flüssigkeit, welche nach Beendigung des Processes kohlensaures Kali enthält, wird klar von dem weinsauren Kalk abgelassen und abgedampft. Eine Modifikation vorstehenden Verfahrens hat R. Wagner<sup>5</sup>) vorgeschlagen; er neutralisirt den Weinstein mit Witherit und zersetzt die über dem Baryttartrat stehende Lösung von neutralem weinsaurem Kali mit Aetzbarvt und Kohlensäure. Nach dem Patent von A. P. Price (1852) löst man den Weinstein in Ammoniak, zersetzt mit Kalk und leitet das sich entwickelnde Ammoniakgas in eine neue Lösung von Weinstein. Durch die Einwirkung des Kalkes bildet sich weinsaurer Kalk und neutrales

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 441.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 111.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1858 p. 430.

<sup>4)</sup> Gatty, London Journ, of arts 1851 p. 180; Dingl. Journ. CXX p. 65; Pharm. Centralbl. 1851 p. 432.

<sup>5)</sup> R. Wagner, Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschrift 1860 p. 83.

weinsaures Kali, welches letztere durch Chlorcalcium wie gewöhnlich zersetzt wird. Oder man versetzt die Lösung des Weinsteins mit sal-Detersaurem Natron in solcher Menge, dass beim Abdampfen der Lösung Kalisalpeter herauskrystallisirt und Seignettesalz zurückbleibt. ·Oder man zersetzt den Weinstein vollständig mit salpetersaurem Natron, wobei man Kalisalpeter und weinsaures Natron erhält, die durch Krystallisation leicht von einander getrennt werden können. Die Zersetzung des weinsauren Kalis durch Gyps ist nicht vortheilhaft, da ein Theil des weinsauren Kalkes im schwefelsauren "Kali gelöst bleibt. Auch durch Schwefelcalcium und Schwefelbarium lasst sich das zweifach-weinsaure Kali zersetzen; das hierbei erhaltene Schwefelkalium wird durch Kupferoxyd in Aetzkali übergeführt. - In der Fabrik von Kestner in Thann wird der rohe Weinstein in Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Kalkmilch gefällt und das Kalktartrat mittelst Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäurelösung wird durch Thierkohle entfärbt und dann zum Krystallisiren abgedampft. Früher entfärbte man durch einen kalten Chlorgasstrom, es entstand aber in Folge der Zersetzung einer kleinen Menge Weinsäure Salzsäure, welche die Abdampfgefässe corrodirte.

G. Schnitzer1) hat ausführliche Mittheilungen gemacht über den rohen Weinstein und seine Verfälschungen2). Dieienigen Länder, welche hauptsächlich rohen Weinstein liefern, sind einmal die um das mittelländische Meer sich gruppirenden Weinländer: Spanien, Frankreich, Italien, Griechenland, Kleinasien; dann die Rheinlande, Süddeutschland, die Schweiz; endlich Oesterreich mit Ungarn, Der Weinstein der südlichen Länder wird meist in Frankreich und England verarbeitet, der französische hauptsächlich in Frankreich, der deutsche und schweizerische dem grössten Theil nach in seiner Heimath, der österreichische und ungarische Weinsteinmarkt versorgt mit seinem Ueberfluss fast alle anderen Länder, besonders Deutschland, England und Frankreich. Innerhalb der österreichischen Zollgrenze wird verhältnissmässig wenig Weinstein verarbeitet. Um so bedeutender ist der österreichische Export an Weinstein, und zwar werden dabei die Sorten nach den Provinzen des Reichs unterschieden, aus denen sie kommen, so dass z. B. "österreichischer Weinstein" speciell nur der-

<sup>1)</sup> G. Schnitzer, Dingl. Journ. CLXIX p. 301; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 158; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1375; Répert. de chim. appl. 1863 p. 451. (In den letzten acht Jahren führte G. Schnitzer nach einander die Leitung von drei Weinsäurefabriken verschiedener Länder: Die eine im Zollverein [chemische Fabrik Waldau bei Heilbronn], die andere im südlichen Frankreich [Usines de produits chimiques d'Endoume près Marseille], die dritte in Oesterreich [chemische Produktenfabrik Guntramsdorf bei Wien].)

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 388; 1861 p. 445.

Wagner, Jahresber, IX.

jenige heisst, welcher von dem Wein der Provinzen Ober- und Niederösterreich stammt, während man die anderen Gattungen je nach ihrem
Ursprung als "ungarischen", "kroatischen", "steirischen", "tyroler"
u. s. w. Weinstein bezeichnet. Ausser den Weinsteinsorten, welche
das Produkt der natürlichen Ablagerung in den Gefässen sind, die
zur Aufbewahrung des Weins dienen, giebt es noch künstlich erzeugten rohen Weinstein; es werden nämlich in manchen
Weingegenden die Trester und die Hefe (Geläger) zur Gewinnung von
rohem Weinstein benutzt, welcher dann als sogenannter "Tresterfloss"
(cristaux de marc) und "Hefenfloss" (cristaux de lie) in den Handel
kommt. In Italien und Frankreich ist diese vortheilhafte Ausnutzung
von Trestern und Hefe ziemlich allgemein, in Bayern bis jetzt nur in
der Rheinpfalz und in Unterfranken (Würzburger Gegend), aber in
Oesterreich noch gar nicht eingeführt.

Der rohe Weinstein, wie er aus den Lagerfässern des Weins geklopft wird, ist seiner Zusammensetzung nach ein Gemenge von saurem weinsaurem Kali, weinsaurem Kalk, etwas Hefe, Farbstoff, Holzsplittern von den Geschirren, mitunter auch Schwefel, der beim Schwefeln der Fässer oft abschmilzt. Sand und Thon sollen sich bei sorgfältiger und reinlicher Behandlung des Weins nicht im Weinstein finden, doch zeigen die meisten Sorten kleine Antheile davon, wahrscheinlich von dem Erdüberzug, den die unteren Trauben des Weinstocks annehmen und der dann beim Abpressen so gut in den Wein mit übergehen kann, als sich manchmal Kerne, Schalen und selbst Kämme von Trauben darin finden. Gehalt von Sand im rohen Weinstein, welcher 11/2 bis 2 Proc. übersteigt, darf immerhin als ein absichtlicher Zusatz betrachtet werden. Die Verfalschung des rohen Weinsteins mit Sand kommt sehr häufig vor. Sie kann aber leicht dadurch nachgewiesen werden, indem man eine gewogene Probe glüht, die Asche mit Salzsäure auszieht, den Sandrückstand trocknet und wiegt.

Eine andere Vermischung mit unorganischen Stoffen findet sich in manchen Weinsorten südlicher Länder. In Kleinasien z. B. und in Spanien ist es Sitte, Gyps in den Wein zu werfen, um ihn rascher zu klären. Dieser Gyps setzt sich dann mit dem Weinstein an den Wänden der Gefässe ab.

Die Betrügereien im Weinsteinhandel sind aber auch schon so weit getrieben worden, dass dem rohen Weinstein schieferige Blättchen von Kesselstein, wie er sich in Dampfkesseln, die mit sehr hartem Wasser gespeist werden, ablagert, beigemengt wurden. Einmal mit Weinsteinstaub überzogen, erhalten diese Blättchen eine täuschende Aehnlichkeit mit Weinsteinstückchen, geben sich aber bei näherer Untersuchung leicht als ein Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk zu erkennen. Erwähnenswerth sind hier auch die soge-

nannten Sablons, d. h. weinsaurer Kalk, wovon durch Gährung ein grosser Theil in kohlensauren Kalk umgesetzt ist.

Das natürliche Vorkommen von Hefe in allen Weinsteinsorten scheint viele Weinsteinhändler auf die Idee grbracht zu haben, dass in einem weiteren Zusatz von Hefe ihnen ein Mittel geboten sei, das Quantum des Weinsteins zu vermehren, ohne sich dadurch der Entdeckung des Betrugs auszusetzen. Es ist auch in der That nicht wol möglich, durch quantitative Bestimmung der Hefe im Weinstein zu entscheiden, bis zu welcher Grenze der Hefengehalt als der natürliche anzusehen sei. Hier muss das Urtheil mehr durch äusseres Anschauen und Vergleichen geleitet werden. So ist es z. B. immer als eine Verfälschung zu betrachten, wenn in einer Weinsteinsorte einzelne Plättchen gepresster Hefe sich finden, welche gewöhnlich auf ihrer Aussenseite durch einen Ueberzug von Weinsteinstaub den Geschmack und das Ansehen der ächten Weinsteinstückehen angenommen haben, die aber sowol durch das geringe specifische Gewicht, als auch beim Zerbrechen durch das schwarzgraue amorphe Aussehen der Bruchflächen sich als ein Zusatz charakterisiren. Die Vermischung des Weinsteins mit Hefe ist nicht nur der Fabrikation von Cremor tartari und Weinsäure sehr hinderlich. indem die gelösten Hefentheile die Laugen verunreinigen und eine unscheinbare Krystallisation bewirken, sondern sie kann auch vor der Verarbeitung für die Waare selbst von Nachtheil sein, wenn nämlich letztere durch irgend einen Zufall feucht wird. Denn es tritt alsdann im geschlossenen Fass oder auf grossen Haufen eine von innen nach aussen um sich greifende Gährung ein, welche sich der Hand durch Wärme kund giebt, bei der chemischen Prüfung aber als eine sehr rasch erfolgende Umsetzung der weinsauren Salze in kohlensaure sich ausweist. Die Fälle sind nicht selten vorgekommen, wo in feucht gewordenen Weinsteinfässern sich weisse Krusten von kohlensaurem Kali ausgeschieden hatten, oder wo ganze Ballen Sablons (weinsaurer Kalk) als kohlensaurer Kalk an ihren Bestimmungsort gelangten. fällige Verunreinigungen des rohen Weinsteins sind noch aufzuzählen die Holzstücke und Eisensplitter, welche sich gewöhnlich beim Umpacken der Wasre beimischen, indem Reifsplitter, Nägel u. dergl. von den Fässern und Kisten abspringen. Da durch den Eisengehalt der Waare die Reinheit der zu fabricirenden Produkte beeinträchtigt wird. so lässt man vor dem Mahlen des Weinsteins denselben aussieben.

In früherer Zeit galt das saure weinsaure Kali für den einzigen Bestandtheil des rohen Weinsteins, der weinsaure Kalk desselben aber für eine Verunreinigung. Und noch heutzutage sieht mancher Fabrikant von Cremor tartari den weinsauren Kalk im rohen Weinstein als etwas nicht Hergehöriges an und weist ihn deshalb mit den andern Rückständen, die ihm von der Raffinirung des Weinsteins bleiben, dem

Dünger zu. Erst die Nachfrage nach Weinstein von Seite der Weinsäurefabrikanten und die damit eingetretene Steigerung der Preise des rohen Weinsteins hat die Aufmerksamkeit auf die Abfälle der Fabrikation gelenkt. Man hat erkannt, dass dieselben, wenn sie trocken aufbewahrt wurden, ein dem rohen Weinstein an Werth nahe kommendes Rohmaterial für die Weinsäureproduktion abgeben konnten, und es wurden darauf hin diese in Frankreich Sablons 1) genannten Abfälle nicht nur, von französischen und deutschen Weinsäurefabrikanten aufgekauft, um neben dem rohen Weinstein zur Erzeugung von Weinsäure zu dienen, sondern es rief diese Erfahrung vor etwa funf Jahren eine eigene Fabrik in Montpellier, dem Mittelpunkt der Fabrikation von Crème de tartre, ins Leben, wo aus keinem anderen Rohstoff, als aus den Abfällen der 25 bis 30 Cremor-tartari-Fabriken jener Gegend die schönste krystallisirte Weinsäure dargestellt wird.

Aus dem eben Gesagten geht deutlich hervor, dass es bei der Prüfung von rohem Weinstein wesentlich ist, nach den beiden seinen Werth constituirenden Faktoren, den weinsauren Kali- und Kalksalzen, zu fragen. Dies wird auch vor der Verwendung der Waare in Weinsäurefabriken meistens geschehen. Jedoch der Handel mit rohem Weinstein im Allgemeinen beschränkt sich noch immer auf die alleinige Bestimmung des sauren weinsauren Kalis, um hiernach den Geldwerth der Waare zu berechnen. Das einfachste Verfabren der Weinsteinbestimmung ist die Neutralisirung mit Normalnatronlauge.

(Siehe die Tabelle der nächsten Seite.)

Um zu den Weinsteinuntersuchungen richtige Durchschnittsmuster grösserer Partien rohen Weinsteins zu bekommen, soll man stets Proben von entgegengesetzten Orten der Masse nehmen, diese gut mischen, mahlen oder pulvern, und endlich hiervon eine kleinere Probe zur Analyse bringen.

Aus der Summe der Procentzahlen für reinen Weinstein und weinsauren Kalk, die man durch Analyse gefunden hat, berechnet man den Gesammtgehalt einer Weinsteinsorte an trockner Weinsäure auf einfache Weise, da derselbe zufällig sowol bei saurem weinsaurem Kali, als bei wasserfreiem weinsaurem Kali 70 Proc. ausmacht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Kali Weinsäure	47 132	25,1 70,2	Kalk	28	30	
Wasser	9	4,7	Weinsäure	66	70	
	188	100		94	100	_

<sup>1)</sup> Man nennt Sablons bruns den Bodensatz im Kessel von der ersten Raffinirung, Sablons blancs den niedergefallenen weinsauren Kalk vom zweiten Umkrystallisiren des Weinsteins.

Tabelle zur Weinsteinbestimmung für Proben von 2 Grm. 1) berechnet:

Kubikcent. Normal-Natronlauge	Procentgehalt an reinem Weinstein	Kubikcent. Normal-Natronlauge	Procentgehalt an reinem Weinstein	Kubikcent. Normal-Natronlauge	Procentgehalt an reinem Weinstein	Kubikcent. Normal-Natronlauge	Procentgehalt an reinem Weinstein
0,1	0,94	2,8	26,32	5,5	51,70	8,1	76,14
0,2	1,88	2,9	27,26	5,6		8,2	77,08
0,3	2,82	3,0	28,20	5,7	53,58		78,02
0,4	3,76	3,1	29,14	5,8	54,52	8,4	78,96
0,5	4,70	3,2	30,08	5,9	55,46	8,5	79,90
0,6	J, 07	0,0	31,02	6,0		8,6	80,84
0,7	6,58	3,4	31,96	6,1	57,34	8,7	81,78
0,8	7,52	3,5	32,80	6,2	58,28	8,8	82,72
0,9	8,46	3,6	33,74	6,3		8,9	83,66
1,0	9,40	3,7	34,68	6,4			84,60
1,1	10,34	3,8		6,5	61,10	9,1	85,54
1,2	11,28	3,9	36,56	6,6	62,04	9,2	86,48
1,3	12,22	4,0		6,7	62,98	9,3	87,42
- , -	13,16	4,1	38,44	6.8	63,92	9,4	88,36
1,5	14,10	4,2	. ,	6,9	64,86	9,5	89,30
1,6	15,04	4,3		7,0	65,80	9,6	90,24
1,7	15.98	4,4	41,26	7,1	,	9,7	91,18
1,8	16,92	4,5	42,20	7,2	,	9,8	92,12
1,9	17,86	4,6	43,14	7,3	68,62	9,9	93,06
2,0	10,00	4,7	44,08	7,4	69,56	10,0	94,00
2,1	19,74	4,8	45,02	7,5	70,50	10,1	94,94
2,2	20,68	4,9	45,96	7,6	71,44	10.2	95,88
2,3	21,62	5,0	47,00	7,7	72,38	10,3	96,82
2,4	22,56	5,1	47,94	, ., .	73,32	10,4	97,76
2,5	23,50	5,2	48,88	7,9	74,26	10,5	98,70
$^{2,6}_{2,7}$	24,44 25,38	5,3 5,4	49,82 50,76	8,0	75,20	10,6	99,64

In einzelnen Fällen kann aus der chemischen Zusammensetzung einer Weinsteingattung ein Schluss auf deren Ursprungsort gemacht werden, und vielleicht würden Zusammenstellungen von Weinsteinanalysen, wie sie Scheurer-Kestner<sup>2</sup>) gegeben hat, bei Berücksich-

<sup>1)</sup> Der Verf. wählte als festes Gewicht der Probe 2 Grm. gepulvertee Weinstein, weil sich daraus die für technische Untersuchungen ausreichendn Progression um circa 1 Proc. (genau 0,94 Proc.) auf ½ Kubikcent. ergiebt. 2) Jahresbericht 1860 p. 388.

tigung der geognostischen Verhältnisse des Bodens, auf welchem die entsprechenden Weine wachsen, nicht allein sichere Anhaltspunkte für das Urtheil des Geschäftsmannes bieten, sondern sie könnten im Weiteren auch der landwirthschaftlichen Chemie und der Physiologie der Gewächse von Nutzen sein.

In der nachfolgenden vergleichenden Uebersicht der bekannten Weinsteinsorten, welche der Verf. folgen lässt, hat er seinen eigenen Analysen die von Scheurer-Kestner und diejenige an die Seite gestellt, welche Härlin, Direktor der Fabrik Waldau bei Heilbronn, ihm mitgetheilt hat.

Bei den procentischen Angaben der chemischen Zusammensetzung wurde hauptsächlich der reiue Weinstein und der weinsaure Kalk berücksichtigt; nur in einigen wenigen Fällen ist auch der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd (Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) den ein Rohweinstein gab, belgefügt. Wasserbestimmungen sind ganz weggelassen, so dass Krystallwasser, zufällige Feuchtigkeit der Waare und beigemengte Hefen- und Holztheile sammt Spuren von Thon und Sand die Differenz zwischen 100 und der Summe der beigesetzten Zahlen ausgleichen.

Vergleichende Vehersicht der bekannteren Weinsteinsorten.

		 	hemisc	ne Zusa	ımıneı	nsetzun	g in P	Chemische Zusammensetzung in Procenten:			
	Bezugsort	nach	nach G. Schnitzer	hnitz	. 0	nach J. Härl	dir nii	nach nach Scheu-J. Härlin rer-Kestner	cheu-	Häufigste	Aeussere
Länder	und Benennung der Waare	он,те,оя	T,O.3	<b>E</b> 6 <sup>5</sup> O <sup>3</sup> + V <sub>3</sub> <sup>5</sup> O <sup>3</sup>	bna2	он,те,оя	T,OgO	он,та,ом	T,OaO	Reimengungen	Merkmale
Amerika Afrika	Weisser Weinstein von Chili Gelber Weinstein vom Cap	1				83,6	6,4				
Europa Spanien	Rother Weinstein von Malaga 79,71 Spanischer rother Weinstein		11,50					24,20	45,20	Span. Weinst.   24,20   45,20   enth. off Gyps	Trefroth Massige Stiicke
Portugal	Rother Weinstein von Oporto 83,25 Weisser Weinstein aus Tos-	83,25	4,75						6		
	cans Weinstein aus Tos-							6. C.	o, o		
u	Cana Weisser Weinstein ans Tos-							85,2	0,0		
9 İ	cans Weinstein ans Pic-							88,5	0,0		
[ a	mont Rother Isoleweinstein von	63,92	0,05								
3 I	Genna Rother Weinstein von Brescia	60,12	10,15								
	Rother Weinstein von Li-					64,0 9,2 58,0 12,0	8, 9,	<del></del>		- <del>-</del>	
-	vorno				_	54,4	8,11				

							I	t i	a l	i	e	n									Länder		
Weisser Weinstein von Messins		Weigner Weinstein one Si-	Rother Weinstein von Neanel 60, 12	8	Schillerweinstein von Sesi		Rother Weinstein von An-		Weisser Weinstein von An-	Rother Weinstein von Ferrara	vorno	Weisser Weinstein von Li-	vorno	Weisser Weinstein von Li-		Rother Weinstein von Li-		vorno Rother Weinstein von Li-	Rother Weinstein von Li-	Benennung der Waare	and	Bezugsort	
66,54 20,68	52,64			73,32	79,90	70,50		77,08												KO,2T,	но	nach	
20,68	18,80	;	11.28	9,40	11,24	15,04		9,40						-	_		-			CaO,	T	G. S	hemis
								_					_			•			-	Fe <sub>3</sub> (	) <sub>2</sub> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nach G. Schnitzer	che Zu
-										_										San	d	ZOT	88 mm
-		_								79,0	66,8		61,6		54,0	00,0	7.0 7.0	51,2		KO,2T,	но	J. H	ensetzi
		_				_				3,7	10,0		8,0		16,0	,	- - - -	13,8		CaO,	T	nach J. Härlin	in gar
															_		_			KO,2T	юн	nach Scheu- rer-Kestner	Chemische Zusammensetzung in Procenten:
				_						_									_	CaO,	Т	nach Scheu- rer-Kestner	ä
<del>.</del>				_		_	-		_										_		Beimengungen	Hänfigste	
auf den Wein- steinkrusten	And an William		•															•			Merkmale	Acussere	

		C	hemiscl	ne Zusa	mmer	ısetzun	g in P	Chemische Zusammensetzung in Procenten:	:		
	Bezugsort	nacl	nach G. Schnitzer	 shnitz	E	. na. J. Hä	nach Härlin	nach nach Scheu-J. Härlin rer-Kestnor	chen-	Häufigste	Aeusere
Länder	und Benennung der Waare.	ко, 2Т, НО	T,OaO	+ VJ <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	bnaS	он,т,еох	T,OaD	ко, 2т, но	T,O.D	Beimengungen	Merkmale
	Rother Weinstein von Mar-	1 1 2	9	_		0			1	Moiet mit Stank	susgebildete
	Rother Weinsteinstaub von		2,6			7	r F	_		von getrockne-	Weinsaurem
	Marseille Criston de more von Mar-	_				49,2	24,0			ter rother	Kalk
Ţ	seille		43,24 31,96		3,25					mischt	
1 9	cristaux de marc von Mar-seille	_	22.56 39.48	3.40							
i a	Cristaux de marc von Mar-			 }							
	Seille Cristaux de marc von Mont-	no.	16,92 45,92	5,10							
ų u	pellier		56,40 28,20	<del> </del>		30,7	35,1				
8 1	pellier		60,12 18,80		2,00 26,4		34,6				
E	Cristaux de marc von Mont- pellier		51,76 31,96		1,50						
	Weisser Weinstein von Cs- stelnau		47,00 18,80		7,68					•	
	Kother Weinstein von Ca- stelnau		35,70 16,90		6,50						
	Mother Weinskin von Bor-		71,35 6,75	_		-			-		

De	utse	chl	an	d		<b>-</b>		s ·	c h	w	· e	i :	z	<b>.</b>	_	F	`T8	a k	rei	ch			Länder	•	
gegend		insteinstaub von	bronn	Weisser Weinstein von Heil-	3	3 3	Rother Weinstein von Basel		Weisser Weinstein von Basel 69,56	Rother Weinsteinstaub v. "	Rother Weinstein von Zürich	sanne	Weisser Weinstein von Lau-	sanne	Weisser Weinstein von Lau-		* * *	Weisser Weinstein vom Elsass	gund	8.08	 	Benennung der Waare	und	Bezugsort	
54,52 28,00	67,68		70,50 20,50			_	56,40	75,80	69,56			86,10		78,85			82,50		41,50		KO.	2Т,	но	nach	    -
28,00	9,41		20,50				, 6,58	8,55	13,16	_		0,85		4,10			6,71		32,18		C	вO,	r	nach G. Schnitzer	hemisc
						_	3,75 4,50 72,0	_		-			-	-						_	+	e <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub>	03	hnitz	he Zus
							4,50		6,25												. 8	and	1	97	autur
				_	62,6	60,4	72,0			46,8	73,5										KO,	2T,	но	J. Härlin	ensetzu
		_			11,2	12,8	9,0	_	0,6	11,6	9,9				_					1	C	۰0,	r		ng in l
	-							85,00	73,50	_						85,10	84,95	72,50	32,10		KO,	2T,	но	rer-Kestner	Chemische Zusammensetzung in Procenten:
								7,70	18,30							9,90	7,30	4,60	46,25		C	ю,	r	chou-	 
		_		vermengt	gelbem Sand	bäufig mit	det sich	steinstanb fin-	Basl. Wein-														Reimenaunaen	Häufigste	
ihrerOberffäche	Neckargegend.	stücke aus den	Weinstein-	-			=	-			-			-	-								Merlmale	Acussere	

			hemisc	he Zus	amme	nsetzu	ng in I	Chemische Zusammensetzung in Procenten:			
	Bezugsort	nach	nach G. Schnitzer	hnitz	- E	nach J. Härl	rlin	nach S	nach nach Scheu- J. Härlin rer-Kestner	Häufigste	Aeussere
Länder	nnd Benennung der Waare	ко, 2Т, но	T,OgO	$+ v_1^2 O^2$ $+ v_2^3 O^3$	bnad	он,те,оя	CaO,T	он,те,ох	T,OaD	Betmengungen	7
pi	Schillerweinstein der Neckar-	! !	!  -	)  -  -			!   !	; † !	   		durchschein.
18	gegend	56,40	30,08	_							Krystalle von
19	Schillerweinstein von Stuttgart 70, 50 22,90	70,50	22,90	_					_		weinsaur. Kalk
91		63,92	20,00	_					_		
311	Weisser Weinstein aus der									Enthält gew.	
n ə	Pfalz	75,30	7,25							Hefe bis zu	
α	Hefenfloss aus der Pfalz	73,75								20 Proc.	
	Tresterfloss von Hambach	78,85								Gemengt mit	
	Hefenfloss von Würzburg	71,92	3,75				_		-	Kämmen und	
	Rother Weinstein aus Tyrol	50,76				62,0	14,2			Trauben-	
q		58,58	13,16			48,8	48,8 13,6		_	kernen	
Э	Rother Weinstein von Botzen 60,75	60,75	9,15				-		_	Tyroler Wein-	
ţa	Weisser Weinstein aus Nic-	_				_			•	stein ist in der	
1	/ derüsterreich	73,98	8,20							Regel sehr	
<u>, 1</u>	Weisser Weinstein aus Nic-			_			•			reich an Hefe	
9 1	derösterreich	81,50	5,34	_							
8	Weisser Weinstein aus Nie-			_				_		Im niederöster-	_
9 (	derösterreich	93,10	1,50							reich. Wein-	
0	Weisser Weinstein von Müd-			_	_					stein ausser	
	ling	84,50	2,75	_						Kalk anch Spu-	
	Rother österreich. Weinstein	_								ren von Bitter-	
	(Wien)	73,30	7,50		_	_	_	_	_	erde	

						0	e	8	t	e	r 1	r e	e i	·c	h					<b>-</b> .				Librider		
burg	Schillerweinstein von Oeden-		Weisser croatischer Weinstein		Schillerweinstein von Carl-	tien	Weisser Weinstein aus Cros-	tien	Weisser Weinstein aus Croa-		Rother Weinstein aus Krain	Weisser Weinstein aus Krain	schach	Weisser Weinstein von Pölt-	Georgen	Weisser Weinstein von St.	Rother Weinstein von Cilli	mark	Weisser Weinstein aus Steier-	mark	Weisser Weinstein aus Steier-		Benennung der Waare	und	Bezugsort	
77,08 0,25		76,10 5,25	54,86 6,30	52,68 7,69		59,25 5,25		58,20 6,80		70,75 6,25	68,60 9,30	63,05 7,50	85,52		69,54 5,60		70,58 3,25	79,10 2,10		73,30 2,08		ко,	T	но	nach	   0
0,25		5,25	6,30	7,69		5,25		6,80		6,25	9,30	7,50	_		5,60		3,25	2,10		2,08		Ca			G. 8	bemis
				2,25																		+ ·	Al,	O3	nach G. Schnitzer	che Zu
			10,15	2,25 23,00											5,25		3,75			2,25		8	20	d	zer	8#mm
				•				61,6		_			_	-			-	_		_	1	ко,2	T,	но	J. H	ensetzu
	_							5,2											•	-	i	Ca	Ο,	T	nach Härlin	ng in
		-									-							-		_	ŀ	KO,2	<b>T</b> ,	но	nach nach Scheu- J. Härlin rer-Kestner	Chemische Zusammensetzung in Procenten:
			-																		-	Сы	Θ,	T	nach Scheu- rer-Kestner	) ii
vermischt	Hefe und Sand	der Regel mit Waare, hat ein	Weinst, ist in	Croatischer	mit sich	und Holztheile	führt viel Staub		schuppigem	Ausschen von schwarzen Kör-	stein hat das	Krainer Wein-			steinstaub	und viel Wein-	nen Blättchen	steht aus dün-	Weinstein be-	Steirischer	- !			Beimenoungen	Häufigste	_
graues Ansc-	schmutzig-	Waare, hat ein	Hefenreiche	,	ins Auge	tern deutlich	Weinsteinblät-	regelmässigen	nern fällt unter	schwarzen Kör-	Weinhefe in	Getrocknete												Merkmale	Acussere	

und nnung der Waare Weinstein von Pesth  " " Weinstein von And Weinstein von Pesth  " Weinstein aus dem Weinstein aus dem Weinstein aus Mer			 	emisc	ne Zu	samme	nsetzu	g in P	Chemische Zusammensetzung in Procenten:	     <b>:</b>		
Benenung der Waare		Bezugsort	nach	G. 8c	hnit	1 e 1	лас J. Н ё	rlin	nach Sor	cheu-	Häufigste	Acussere
Weisser Weinstein von Peath 67,68 15,04         67,2         9,4         67,30         9,20         Pt           "         54,86         9,40         67,2         9,4         67,30         9,20         Pt           "         56,86         9,40         67,2         9,4         67,30         9,20         Pt           Weisser Weinstein von Termon Peath         52,64         5,643,25         14,50         79,6         3,6         30 Proc.           Rother Weinstein von Peath         65,80         7,52         79,6         3,6         4,8         Argentangen         In Peath wird fabrikmässig and fabrikmässig	Länder	und Benennung der Waare	он,те,ох		+ VI <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	bas2	он,те,оя	T,O.O	он,те,ох	T,OAD	Beinengungen	Merkmale
Weisser Weinstein von Arad   82,70   3,90   79,6   5,4   8,70		Weisser Weinstein von Pesth	67,68	15,04			67,2		67,30	9,20		hen. Die Hefen-
Weisser Weinstein von Termingen       52,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       5,64       3,96       Hefe off bis zu         Weinstein von Arud       82,70       3,90       7,52       4,8       10,56       5,4       10,56		r :	64,86	9,40	_				-			stiicke zeigen
Weisser Weinstein von Te-  Rother Weinstein aus dem  Banat  Rother Weinstein aus Meisser Weinstein aus Meisser Weinstein aus Mer  Rother Weinstein aus Mer  Rother Weinstein aus Mer  Rother Weinstein aus Mer  Fig. 6 3,6  Fi			60, 12	12,22								beim Zerbrech.
Weisser Weinstein von Te-mesvar         52,64 3,25 14.50         Hefe oft bis zu           Rother Weinstein von Arad         82,70 3,90         79,6 3,4         In Pesth wird           Rother Weinstein von Pesth         65,80 7,52         73,2 4,8         In Pesth wird           Rother Weinstein von Pesth         65,00 7,52         73,2 4,8         In Pesth wird           Rother Weinstein aus dem         62,04 11,28         Weinstein aus dem         Weinstein un wirder Warres           Rother Weinstein aus dem         74,25 3,65         A,86         Weinstein un wirder Waares           Weisser Weinstein aus Sie-benbürgen         70,52 4,86         A,86         Weinstein un werkauff		:	58,58	96'6					-			schwarze
Weisser Weinstein von Temester   76,15   4,75   79,6   5,4			52,64	5,64	3,25	14.50	_				Hefe oft bis zu	
Rother Weinstein von Arad 82,70 3,90 752 73,2 4,8 In Pesth wird Rother Weinstein aus dem 76,15 4,75 73,2 4,8 In Pesth wird Rother Weinstein aus dem 74,25 3,65 8,40 8,48	q		-							_	30 Proc.	
Rother Weinstein von Arud         82,70         3,90         79,6         3,6         In Pesth wird           Rother Weinstein von Pesth         65,80         7,52         4,8         In Pesth wird           73,2         4,8         4,8         4,6         4,50         6,75           Rother Weinstein aus dem         70,52         4,86         4,50         6,75           Rother Weinstein aus dem         70,52         4,86         4,86           Weisser Weinstein aus Sie-         70,52         4,86           Weisser Weinstein aus Me-         72,50         5,40	0	mesvar	76,15	4,75			9,62	5,4			_	
Rother Weinstein von Pesth         65,80         7,52         4,8         In Pesth wird           "         62,04         11,28         Weinstein         Weinstein           Rother Weinstein aus dem         74,25         3,65         Weinstein         Weinstein           Banat         70,52         4,86         Weinstein         Weinstein         Weinstein           Weinstein aus dem         70,52         4,86         Weinstein         Weinstein         Weinstein           Weisser Weinstein aus Sie-benbürgen         78,25         5,40         Weinstein         Weinstein	ŗ	Rother Weinstein von Arad	82,70	3,90			9,62	3,6				Bei längerer
Rother Weinstein aus dem   74,25 3,65   South of the stands of the sta	ə	Rother Weinstein von Pesth	65,80	7,52			73,2	8.4	_		In Pesth wird	Aufbewahrung
Rother Weinstein aus dem	1		58,58	9,40							fabrikmässig	zeigt die Waare
Rother Weinstein aus dem. T4,25 3,65 Banat Veinstein aus Sie- 78,25 5,40 Weinstein aus Me- 77,25 3,67 Weinstein aus Me- 77,25 3,67 Weinstein aus Me- 77,25 3,40 Weinstein aus Me- 77,25 3,40 Weinstein aus Me- 77,25 3,40 Weinstein aus Me- 77,26 4,86 W	ĭ	:	62,04	11,28							Weinhefe ge-	gern den Ge-
Rother Weinstein aus dem.  Banat Banat Banat Banat Banat Banat Banat Banat Banat Weisser Weinstein aus Sie- Weisser Weinstein aus Me-  To 52 4,86 Weisser Weinstein aus Me- To 52 5,40	9	:	52,64	8,46	4,50	6,75			-		trocknet u. an	ruch faul. Gäh-
Rother Weinstein aus dem 74,25 3,65 Banat Founder zum 8  Rother Weinstein aus dem 70,52 4,86 mit der Waare, verkauft 2  Weisser Weinstein aus Sie-  benbürgen Weinstein aus Me- Vermischen Sie-  Vermischen Sie-  Vermischen Sie-  verkauft 2  Weisser Weinstein aus Me-  Jacob A. 25 5,40	1 8	:	90,69	4,80					_		Weinstein-	rung u. erwärmt
Banat Vermischen State Neinstein aus dem 74,25 3,65 mit der Waares Banat 70,52 4,86 verkauft zubenbürgen Vermistein aus Sie-Vermischen Sie-Vermischen Sie-Vermischen Sie-Vermischen Sie-Vermischen Sie-Vermischen Ausgestrugen Aufgestrugen Weinstein aus Me-	. 9	Rother Weinstein aus dem									händler zum	sich im Innern.
Rother Weinstein aus dem 70,52 4,86  Banat 70,52 4,86  Weisser Weinstein aus Sie- benbürgen 78,25 5,40  Weisser Weinstein aus Me-	(	Banat	74,25	3,65					-	-	Vermischen	Siebenb. Woin-
aus Sie- 78,25 5,40 aus Me-	)		_	-			_		_	-	mit der Waare	stein zeigt glän-
aus Sie-, 78,25 5,40 aus Me-		Banat	70,52	4,86	-			_	-		verkauft	zende Krystall-
gen 78,25 5,40 Weinstein aus Me-		aus					_			- •		flächen; kleine
Weinstein aus Me-		gen	78,25	5,40	-					_ •	_	Blättchen, we-
	=	Weinstein aus Me-	77 50		_							nig Staub.

A. Vogel') prüfte den roben Weinstein auf seinen Ammoniakgehalt und fand darin 0,012 Proc. Ammoniak.

### C. Bierfabrikation.

J. C. Lermer<sup>2</sup>) lieferte eine chemische Untersuchung der Gerste<sup>3</sup>). Die untersuchte Gerste war ungarisches Gewächs, letztjähriger Ernte und guter Qualität. Die Resultate der Untersuchung, auf die wir speciell verweisen, sind in Folgendem zusammengestellt: Die Bestandtheile der Gerste, der quellreifen Gerste, des Weichwasserrückstandes und des Malzes, auf 100 Theile der bei 120° getrockneten Gerste berechnet. (100 Theile trockner Gerste enr sprechen 98,96 quellreifer Gerste, 1,04 Weichwasserrückstand und 88,81 Malz.)

## 1. Organische Bestandtheile der Gerste und des Malzes.

Organische Bestandtheile.	100 Theile trockner Gerste enthalten:	88,81 Theile trocknen Malzes ent- halten:	Differenz
Stärkemehl	63,43	48,86	- 14,57
Proteïnartige Materie	16,25	15,99	- 0,26
Dextrin	6,63	6,86	+ 0,23
Zucker		2,03	+ 2,3
Fettes Oel	3,08	2,50	— 0,58
Gerbsäure und Bitterstoff	Spuren	Spuren	<u>.</u>
Cellulose	7,10	7,31	+ 0,21
Aschen- und sonstige Bestand-			
theile	3,51	5,26	
Summa	100,00	88,81	

Beim Malzprocess incl. Weichen hatte demnach ein Verlust von 11,19 Proc. einschliesslich der Aschenbestandtheile statt. Zu diesem Verluste contribuirte unter den näheren organischen Bestandtheilen bei weitem überwiegend das Stärkemehl, an dem eine Verminderung von 14,57 Proc. unter gleichzeitiger Umsetzung eines Theils davon in 2,03 Proc. Zucker eintrat. Ausserdem unterstützte noch das Oel

<sup>1)</sup> A. Vogel, Buchners Repertor. XII p. 393.

<sup>2)</sup> J. C. Lermer, Vergleichende chemische Untersuchung der Gerste und des daraus bereiteten Malzes, München 1862.

<sup>3)</sup> Vergleiche Stein's Arbeit über den nämlichen Gegenstand im Jahresbericht 1860 p. 389; 1862 p. 474.

durch seine Zersetzung, wie aus physiologischen Gründen vorauszusehen war, den Gesammtverlust beim Keimprocesse. Dextrin, Cellulose und proteïnartige Körper erhielten sich so gut wie constant.

# Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz der Gerste, der quellreichen Gerste und des Malzes.

El	emente.	100 Theile trockner Gerste enthalten:	98,96 Theile quellreifer Gerste ent- halten:	88,81 Theile trocknen Malzes ent- halten :
Kohlenstoff		46,60	45,97	38,90
Wasserstoff		7,05	6,27	5,54
Stickstoff		2,53	2,60	2,48
Sauerstoff		41,39	42,00	39,80
	Summa	97,57	96,84	86,72
	Dazu an Asche	2,43	2,12	2,09
•	Summa	100,00	98,96	88,81

# 3. Zusammensetzung der Asche der Gerste, der quellreifen Gerste, des Weichwasserrückstandes und des Malzes.

Bestandtheile.	trockner	98,96 Th. quellreifer Gerste ent- halten:	Weichwas-	88,81 Th. trocknen Malzes ent- halten:
Kali	0,55289	0,37545	0,17744	0,37433
Natron	0,02578	0,01741	0.00837	0,01731
Chlornatrium	0,04646	0,00546	0,04100	0,00542
Magnesia	0,15884	0,14515	0,01369	0,13993
Kalk	0,09000	0,08319	0,00681	0,08029
Thonerde	0,00973	0,00959	0,00014	0,00917
Kupferoxyd / Mangan	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Eisenoxyd	0,03162	0,03135	0,00027	0,02919
Phosphorsäure	0,79297	0,75500	0,03797	0,73575
Kieselsäure	0,70760	0,69868	0,00892	0,69861
Schwefelsäure	0,01411	0,00008	0,01403	Spur
Kohlensäure			0,03136	! -
Summ	a 2,43000	2,12136	0,34000	2,09000

Kaiser 1) (in München) stellte Versuche an über das Fett der Gerste 2). Es ist im Gerstenkorne vorzüglich in der Nähe des Parenchyms enthalten und zwar in der Kleie in der Menge von 3 bis 3,5 Proc., im Mehle von 0,8 bis 1 Proc. Die durch Verseifung daraus abgeschiedene Fettsäure hat ihren Platz zwischen der Myristinsäure und der Palmitinsäure; ausserdem ist noch Laurinaäure vorhanden.

J. C. Lermer<sup>8</sup>) hat den krystallisirten Bitterstoff des Hopfens<sup>4</sup>) nach folgender höchst complicirter Methode dar-Frischer Hopfen wird mit Aether extrahirt, der Aetherauszug im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Alkohol von 90 Proc. behandelt, wobei viel Myricin zurückbleibt. Der weingeistige Auszug wird abermals abdestillirt und von Neuem in Aether aufgenommen, sodann die ätherische Lösung mit starker Kalilauge anhaltend geschüttelt bis beim Behandeln mit frischer Kali - oder Natronlauge diese keine tiefgelbe Farbe mehr annimmt. Die abgeschiedene ätherische Lösung wird nun mit reinem Wasser geschüttelt, wobei das Hopfenbitter vorzugsweise in die untere wässrige Schichte Diese wird mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. entstehende krystallinische blaue Niederschlag enthält das Hopfenbitter an Kupferoxyd gebunden. Er wird mit Aether abgewaschen, sodann in Aether gelöst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ätherische Lösung des Bitterstoffs wird im Kohlensäurestrom abgedunstet, aus dem syrupartigen Rückstande krystallisirt der Bitterstoff. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, werden sie mit Nitrobenzol gewaschen, welches die Mutterlauge löst und die Krystalle weiss zurücklässt. Man befreit sie auf Gypsplatten von der anhängenden Flüssigkeit. Die Krystalle erhalten sich nicht lange unverändert, in 12 Stunden vergilben sie und nehmen eine weiche Consistenz an. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man grosse glänzende spröde rhombische Prismen, in Wasser unlöslich und geschmacklos. Der bittre Geschmack zeigt sich aber, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser verdünnt. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl ist der Bitterstoff leicht löslich. Die ätherische Lösung reagirt sauer, daher der Verf. den Namen Hopfenbittersäure dafür vorschlägt. Der Verf. giebt dem Körper, zufolge der Analyse des Kupfersalzes, die Formel C39H95O7, welche 7,99 Wasser-

2) Vergi. Jahresbericht 1860 p. 391.

<sup>1)</sup> Kaiser, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 577; Buchner's Repert. XII p. 423.

<sup>3)</sup> J. C. Lermer, Dingl. Journ. CLXIX p. 54; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 254; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1225; Chem. Centralbl. 1863 p. 775.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1859 p. 418 u. 421.

stoff verlangt, während er 7,10 bis 7,48 fand. Der Verf. sucht den Grund der Differenz in der durch den heissen Sauerstoffstrom aus dem 15 Centim. langen Calciumrohr bewirkten "geringen Entführung von Wasserdunst", "ein Umstand, welchem in der Deduktion derartiger Bestimmungen nicht immer gehörig Rechnung getragen wird."

A. Tonnar1) liess sich eine Malzdarr- und Reinigungsmaschine (in England, Preussen und anderen Staaten) patentiren. Eine gute Malzdarre soll a) das Malz in der kürzesten Zeit mit dem kleinsten Brennstoffaufwande darren; b) kein glasiges Malz erzeugen, auch den Rauchgeschmack vermeiden; c) in der Anlage jede Feuersgefahr beseitigen. Hiernach ist die Erzielung eines heissen Luftstroms von unten nach oben, welcher das zu darrende Malz durchzieht, das in demselben enthaltene Wasser möglichst entfernt, jede etwaige Entmischung beseitigt, den ausgewachsenen Keim tödtet und, wenigstens bei dem in höherer Temperatur gedarrten Malze, eine angemessene Röstung einleitet, nothwendig. Die Regelung der heissen Luftströmung muss je nach Bedarf und Willkür, und die Heizart der Darre dergestalt sein, dass bei der vollkommensten Verbrennung des Heizstoffs die sparsamste Benutzung der erzeugten Wärme stattfinden kann. richtung der Darren und des Darrofens, zur Erfüllung der vorangeführten Hauptbedingungen, ist bei dem heutigen Standpunkte der Technik sehr verschieden; sie richtet sich zum Theil nach der Art der Verwendung, zum Theil nach der Masse des abzudarrenden Malzes. Wir haben, abgesehen von der verschiedenen Art der Heizung durch Rauch, Luft oder Dampf, Pult-, Sattel-, einfache und doppelte, flache bayerische und englische Darren, mit Horden von Draht, durchlöchertem Kupferblech oder auch durchlöcherten Thonplatten, sogenannten Fliesenborden. Die Luftdarren haben jetzt fast überall die Rauchdarren verdrängt. Die ersten vereinigen auch hinsichtlich der Heizvorrichtung, durch vollkommenere Verbrennung des Heizmaterials, des leichter zu beherrschenden Malzschweisses, der zweckmässigen trockenen Hitze und der durch die letztere zu erreichenden höheren Temperatur alle Vorzüge einer vollkommenen Malzdarre, sobald für Abführung der feuchten Malzdünste durch Anbringung von Oeffnungen an den höchsten Punkten des die Darre umgebenden Raumes Sorge getragen wird, wobei Höhe und Weite der Abzugsöffnungen mit der Menge der aus den Luftkanälen durch die Darrfläche aufsteigenden heissen Luft in das richtige Verhältniss gebracht sein müssen, um einen angemessenen Luftzug hervorzubringen. Die seiner Zeit vorzugsweise von Kölle empfohlenen Dampfmalzdarren haben niemals ausgebreitete Anwendung

<sup>1)</sup> A. Tonnar, Romberg's Zeitschrift für prakt. Baukunst 1863 p. 15; Dingl. Journ. CLXIX p. 261; Polyt. Centralbl. 1863 p. 833.

Wagner, Jahresber, IX.

gefunden. Für den Brauereibetrieb ist die Bereitung eines gleichförmigen guten Malzes unbestreitbar die wichtigste Operation, welche jedoch, trotz der im Laufe der Zeit immer mehr gestiegenen Verbesserungen der Luftdarren nicht immer zu erreichen ist, da Zufälligkeiten, wie mangelnder oder zu starker Luftzug, feuchte oder trockene Witterung, Launen der Arbeiter etc., nach dem Urtheile von Sachverständigen mehr oder weniger schädlich auf den Darrprocess des Malzes und die Güte des aus demselben zu brauenden Bieres einzuwirken im Stande sind.

Diese Uebelstände führten den Patentträger zur Construktion seiner Reinigungsmaschine. Die Aufstellung der Maschine beansprucht mit ihrem Umfassungsgemäuer, dessen Dimensionen in den dem Original beigegebenen Grundrisszeichnungen eingeschrieben sind, einen Raum von 7 Fuss Länge, 5½ Fuss Breite und 20 Fuss 8 Zoll Höhe, von der der untere zur Aufstellung eines Kokesotens erforderliche Feuerung raum eine Höhe von 10 Fuss einnimmt.

Die Zeichnung giebt in Fig. 64 und 65 detaillirte Zeichnungen der ganz aus Eisen construirten Darr- und Reinigungsmaschine. Die Zuführung der heissen Luft in den Darrraum kann mittelst der Schieber C nach Bedürfniss und nach Maassgabe eines in dem von innen nach

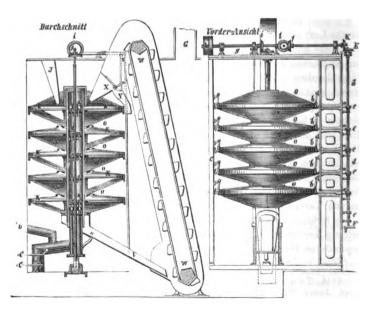
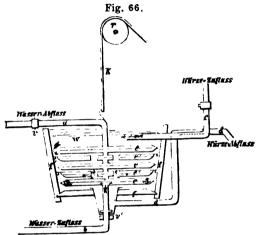


Fig. 64 und 65.

aussen führenden Zweigrohr D befindlichen Ventils regulirt werden. so dass Malz zu jeder Qualität von Bier nach Belieben hergestellt werden kann. Die Vorderansicht zeigt die Verbindung der Maschine mit dem Elevator W und dem Malzbodenraume durch den Trichter J. Das zu darrende und zu reinigende Malz gelangt durch den Trichter J von dem Bodenraume in die Maschine. Die letztere besteht aus den fünf über einander durch Ringstücke L um das Eisenblechrohr R befestigten Scheiben K. Das Rohr R ruht unten und oben auf zwei gusseisernen, die AxeMumfassenden KreuzenQ. Sämmtliche Scheiben K bewegen sich in den trichterförmigen Körben N. deren unterer Theil als Siebvorrichtung dient und deshalb aus Drahtgeweben besteht. Deckel O auf den Körben N sind von Eisenblech; in jedem derselben befinden sich zwei mit Drahtgeweben überzogene und mit einer Kapsel versehene Oeffnungen P, um das Hineinfallen der im oberen Korbe ausgesiebten Keime zu verhüten. Sämmtliche Scheiben K werden durch die stehende Welle M in kreiselförmige Bewegungen gesetzt. während gleichzeitig die die ersteren umgebenden Körbe N. ebenfalls durch Maschinenkraft, in hin- und herschüttelnde Bewegung gebracht Auf jeder Scheibe K befinden sich drei kleine Flügel, welche das Malz vermöge der durch die Umdrehung der Scheiben erzeugten Centrifugalkraft gegen die Wände der Körbe schleudern, und auch vermöge der gleichzeitig erzeugten Ventilation die dem trocknenden Malze entsteigende feuchte Luft durch die in dem Deckel O der Körbe N befindlichen beiden Oeffnungen P drängen. Unter den Scheiben K sind sechs kleine Eisenplatten T angebracht; sie sind dazu bestimmt, das Malz gewissermaassen umzurühren, während es in den Körben nach unten geführt wird; ferner befinden sich unter den Scheiben K zwei grosse Windflügel, um durch ihre Bewegung die auch hier aus dem Malze entweichende feuchte Luft durch das Gewebe der Körbe zu ent-Das von oben nach unten, von Scheibe zu Scheibe fallende Malz, auf seinem Wege durch Centrifugalkraft in Bewegung gesetzt, wird, während es durch Siebe in den Körben N von Wurzelkeimen und Unreinigkeiten befreit wird, durch Einwirkung der warmen, aus den Oeffnungen aa des Rohrs R in jeden der Körbe strömenden Luft und durch eine kräftige, die Wasserdünste abführende Ventilation allmälig getrocknet; es gelangt endlich durch die Schüttelrinne V in den Elevator W, um von diesem auf die oberste Scheibe K gehoben zu werden und von neuem über die Maschine zu gehen. Dass das gleich anfangs auf der Maschine von seinen Wurzelkeimen befreite und stets bewegte Malz auf dieser den Einwirkungen der warmen Luft besser und gleichmässiger ausgesetzt ist, als auf einer Darre alter Art, auf welcher die feuchten Ausdünstungen der durch Umschaufeln nach unten gebrachten Malzschichten durch die oberen trockenen Schichten desselben zu steigen

gezwungen werden, muss einleuchten. Schon nach einer Stunde soll das einer Temperatur von 56 bis 85°C. ausgesetzte Malz nach Angabe des Patentträgers getrocknet sein. Das fertig gedarrte Malz kommt durch die mittelst Hebel Z geschlossene Klappe bei X in die Röhre Y und aus der Maschine.

H. Stoess<sup>1</sup>) giebt in einer Schilderung der Brauvorrichtungen auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862<sup>2</sup>) eine Beschreibung des Scheibenkühlers von Pontifex und des Röhren kühlers von H. Bridle. Ersterer, Fig. 66 im Vertikaldurchschnitt abgebildet, besteht aus mehreren runden scheibenförmigen Kasten e und e', welche



etwa 1½ bis 2 Zoll hoch und im Innern durch Zwischenscheiben, welche ringsum etwa einen Zoll von dem innern Rande des Kastens abstehen, in zwei Hälften getheilt sind. Diese Kasten stehen in einem hölzernen oder metallenen, oben offenen Gefässe, und sind von verschiedener Grösse. Die mit e bezeichneten sind kleiner, als die mit e' markirten, reichen bis an die Wandung der Tonne und liegen dort auf einem ringsum laufenden schmalen Kupferstreifen auf; sie sind ausserdem nahe an dem in der Mitte befindlichen Hauptrohr, und um dieses geordnet, mit vier kleinen durchgehenden Röhren von etwa 1½ Zoll Durchmesser versehen. Sämmtliche Kasten stehen ausserdem

<sup>1)</sup> H. Stoess, Monatsschrift des Vereins zu Köln, 1863 Juni; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 704; Dingl. Journ. CLXX p. 333; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1869.

<sup>2)</sup> Einige Bierbrauapparate der Londoner Ausstellung 1862 sind auch kurz beschrieben im Amtl. Bericht über die Ausstellung; Berlin 1863; Ibd. II p. 351.

durch kurze Rohrstücke mit einander in Verbindung, die sich von der obersten und untersten Scheibe ab verlängern und mit den das Wasser zu - und abführenden Rohrleitungen durch die Ueberwurfschrauben v und v' verbunden sind. Die ganze Vorrichtung kann nach Lösung dieser Schrauben an der Kette k, die über die Rolle r läuft, aus der Tonne heraus in die Höhe gezogen und dort sehr leicht gereinigt Bezeichnen wir nun die fünf Kasten, von unten anfangend. mit den Nummern 1, 2, 3, 4 und 5, so ist der Lauf des Kühlwassers folgender: Das unten eintretende Wasser verbreitet sich unter der Zwischenscheibe von 1 nach aussen, geht zwischen deren Rande und der Wand des Kastens in die Höhe, strömt wieder nach innen und steigt durch das Hauptrohr in der Mitte nach 2, wo sich dasselbe Spiel wiederholt, ebenso in 3, 4 und 5, von wo es endlich abfliesst; die Richtung der Strömung ist in der Zeichnung mit kleinen Pfeilen an-Die Würze strömt nun dem Wasser entgegen; über dem Kasten 5 eintretend, geht sie zwischen dessen äusserem Rand und der Wand der Tonne nieder, findet ihren Weg aber durch 4 abgesperrt und muss deshalb zwischen 4 und 5 nach der Mitte zu fliessen, wo sie durch die in 4 befindlichen vier kurzen Röhren nach 3 niedereinkt. dort wieder nach aussen muss, und so fort, bis sie endlich am Boden Man sieht, dieser Kühler löst das für Kühlungen der Tonne abfliesst. aller Art beste Princip der Gegenströmung auf sehr befriedigende Weise, kann sehr leicht gereinigt werden, nimmt dabei wenig Raum ein und ist einfach in der Construktion. Er wird am besten von verzinntem Kupferblech gefertigt, doch könnte man ihn auch von gut verzinntem Eisenblech machen, da der Zustand der Verzinnung leicht zu controliren ist und die Würze blos den äusseren Theil des Apparats, der leicht zugänglich ist, berührt.

Der Verf. geht nun über zu Bridle's patent double acting refrigerator, den er eher eine "Röhrenkühlmaschine" nennen möchte, als einfach "Röhrenkühler". Fig. 67 und 68 geben im Vertikaldurchschnitt und Grundriss eine Skizze des Princips dieses

Kühlers. In einem etwa 5 bis 6 Fuss breiten, 10 Fuss langen und 14 Zoll tiefen Kasten cc von verzinntem Kupfer - oder Eisenblech, dessen lange Seitenwände aus abgehobelten und geschliffenen Messingplatten bestehen, sind zwei Reihen von flachen Röhren a und a' angebracht, die in entsprechende Oeffnungen der Messingplatten eingelöthet sind. Jede Reihe enthält etwa 50

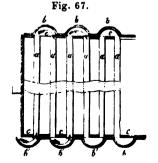
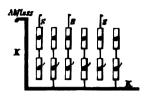


Fig. 68.



bis 55 solche Röhren. Auf die erwähnten Messingplatten passen nun andere (ebenfalls abgehobelt und geschliffen), die halbcylindrische Ausbuchtungen bb' haben, welche, oben und unten geschlossen, eine Reihe von halbcylindrischen Kästchen darstellen, die gerade die Oeffnungen von je zwei Röhren bedecken und so der

durch diese strömenden Flüssigkeit gestatten, von einer Röhre in die daneben liegende, aber nicht weiter, zu fliessen. Bezeichnen wir nun die Röhren einer Reihe, z. B. die der oberen, von einem Ende anfangend, mit den laufenden Nummern 1, 2, 3, 4 etc., so tritt das Wasser aus der Rohrleitung in Nr. 1 ein, durchströmt diese, geht durch das 1 und 2 verbindende Kästchen in Nr. 2, um am anderen Ende in gleicher Weise in Nr. 3 einzutreten, u. s. f., bis es aus der letzten Röhre austritt; in ganz gleicher Weise ist die untere Reihe eingerichtet, nur dass, wenn das Wasser in der oberen rechts in die Röhre Nr. 1 tritt, es unten links eintritt, so dass die Wasserströme in zwei über einander liegenden Röhren eine entgegengesetzte Richtung haben. Nimmt man die die Kästchen bildenden Messingplatten ab, was nach Lösung einiger Schrauben leicht geschieht, so sind sämmtliche Röhren an beiden Enden offen und können mit einer geeigneten Bürste leicht gereinigt werden.

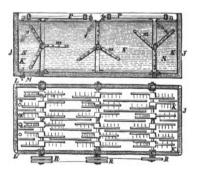
Betrachten wir nun den Weg, den die Würze zu nehmen hat, so wird uns derselbe aus dem Vertikaldurchschnitt klar. Der zwischen ie zwei über einander liegenden Röhren bleibende Zwischenraum ist durch einen eingelötheten Blechstreifen geschlossen. Ferner ist ie die zweite Röhre der untern Reihe durch einen ähnlichen Streifen s' ihrer ganzen Länge nach mit dem Boden des Kastens verbunden, während die dazwischen liegenden Röhren der oberen Reihe durch einen ähnlichen oben verstärkten Streifen s bis an den oberen Rand des Kastens Die Würze, die nun zwischen der einen kurzen Wand des Kastens und dem ersten Röhrenpaar herunter fliesst, geht zwischen dem ersten und zweiten wieder in die Höhe, über die obere Röhre weg. um zwischen dem zweiten und dritten wieder herunter zu fliessen u. s. f., wie dies in der Figur durch die Pfeile angedeutet ist. Dass die Würze an dem dem Eintritt des Wassers entgegengesetzten Ende des Kastens einfliesst, ist selbstredend. Man sieht, die Gegenströmung des Wassers gegen die Würze ist bei diesem Apparat nicht so genau eingehalten, als bei dem von Pontifex, dagegen bietet derselbe den Vortheil, dass man die Würze auch durch die Röhren fliessen lassen kann (da

diese leicht zu reinigen sind), was in dem Fall von Nutzen ist, wenn man die Würze dem Einfluss der Luft während der Kühlung entziehen Dagegen kommt bei dem in der Beschreibung angenommenen Fall (wo das Wasser durch die Röhren fliesst) auch der kühlende Einfluss der Luft auf der ganzen Fläche des Kastens in Betracht. der Reinigung des ganzen Kastens ist in jeder der durch die Absperrungen bei s' gebildeten Abtheilungen seitlich am Boden eine Oeffnung, die sämmtlich mit einer längs des ganzen Kastens laufenden Röhre in Verbindung stehen; diese Röhre ist entweder durch einen Hahn geschlossen, oder besser, es befindet sich in ihr eingeschliffen eine zweite, die eben solche Oeffnungen hat; steht diese nun so, dass die Oeffnungen beider Röhren correspondiren, so fliesst das Wasser oder die Würze aus dieser inneren Röhre ab, während durch eine entsprechende Drehung der inneren Röhre auch sämmtliche Oeffnungen gleichzeitig geschlossen werden können. Auch kann jede einzelne Abtheilung durch einen Hahn geschlossen sein, was aber weniger bequem ist.

W. E. Newton 1) liess sich eine Vorrichtung zum Abkühlen oder Erwärmen von Würze und dergleichen für England patentiren. Die Vorrichtung ist Fig. 69 im Grundriss und Fig. 70 im Längendurchschnitt skizzirt. Sie besteht aus einem kupfer-

nen Gefässe f. in dem sich ein zweites Gefäss Kvon gleicher Gestalt aber etwas kleineren Dimensionen befindet. Der Raum zwischen beiden Gefässen wird entweder durch das Rohr L mit warmem, oder durch das Rohr L' mit kaltem Wasser angefüllt; zur Entfernung dieses Wassers dient die mit einem Stopfen verschliessbare Oeffnung M. Das kalte oder warme Wasser durchfliesst aber nicht blos den Raum zwischen beiden Gefässen. sondern dringt

Fig. 69 und 70.



auch in die im Innern des Kastens K vertheilten Hohlräume N ein, welche einerseits mit dem genannten Zwischenraum, andererseits unter einander durch die Hähne d u. b u. die Röhren P in Verbindung stehen. Durch

<sup>1)</sup> W. E. Newton, London Journ. 1863, Aug. p. 63; Dingl. Journ. CLXX p. 176; Polyt. Centralbl. 1864 p. 261.

mehrere Scheidewände ist für eine vollkommene Cirkulation des Wassers gesorgt. Zwischen jenen Hohlräumen N wird die zu erwärmende oder abzukühlende Flüssigkeit vermittelst der Schläger m umgerührt; diese Schläger werden durch die drei Axen f, und letztere wieder durch die Riemenscheiben R in Umdrehung gesetzt.

Zum Nachkühlen der mit etwa 300 vom Kühlschiff abstiessenden Würze wird in neuerer Zeit ein von Baudelot 1) in Haraucourt (bei Sedan) construirter und in Frankreich etc. patentirter Kühlapparat mit grossem Erfolg angewendet. Baudelot benutzt in diesem Apparat einen in einem Röhrensystem emporsteigenden Strom von kaltem Wasser (Eiswasser). Die Aussenseite der Röhren wird von tropfenweise auffallender Würze benetzt und umspült, so dass neben der Vertheilung der Würze in eine ungemein dünne und schon deshalb leicht abzukühlende Schicht auch noch die Verdunstung der Wassertheile als abkühlender Faktor in Rechnung kommt.

- G. E. Habich<sup>2</sup>) beschreibt J. Steel's Maischapparat, der zum Vormaischen dient und eine innige Durchdringung des Maischgutes durch das Maischwasser bezweckt. Er wurde bereits vor einigen Jahren<sup>3</sup>) beschrieben.
- J. Hanamann<sup>4</sup>) vertheidigt die von verschiedener Seite angefochtene Dickmaischbrauerei mit besonderer Berücksichtigung des altbayerischen Brauverfahrens und beleuchtet dieselbe vom chemischen Standpunkte aus, wobei er von den Ansichten Balling's ausgeht.
- J. C. Lermer<sup>5</sup>) stellte eine Untersuchung an über das sogenannte Kühlgeläger (Biergallen, Schifftrüb), welches an dem Boden der Kühlschiffe sich abscheidet. Da der Brauer nach dem üblichen Verfahren das Geläger, so wie es sich im Filtrirsacke befindet, ohne auszuwaschen aus seinem Betriebe ausscheidet, so nahm auch der Verf. dasselbe in diesem Zustande als Untersuchungsmaterial. Zunächst suchte er zu ermitteln, wie gross der Verlust an Würze ist, welcher durch, das Kühlgeläger zurückgehalten wird. In einem Sude einer Münchner Brauerei wurde aus 14 bayerischen Scheffeln (= 1568 Kilogr.) Gerste 98 Eimer Würze erzeugt. Das dabei erhaltene Kühlgeläger betrug 125 Liter und wog 103,8 Kilogr. Man erhält nun im Durchschnitt an Kühlgeläger:

<sup>1)</sup> Der Bierbrauer, 1863 Nr. 4; Dingl. Journ. CLXVIII p. 363; Polyt. Centralbl. 1863 p. 615.

<sup>2)</sup> G. E. Habich, Polyt. Centralbl. 1863 p. 1163.

<sup>3)</sup> Polyt. Centralbl. 1859 p. 1330.

<sup>4)</sup> J. Hanamann, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 26-31.

<sup>5)</sup> J. C. Lermer, Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 111-116; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1019.

in Volumenprocenten der Gerste	4,02
in Gewichtsprocenten der Gerste	6,70
in Volumenprocenten der Würze	1,99
in Gewichtsprocenten der Würze	2.02

Das mit Würze getränkte Kühlgeläger enthielt 14,0 Gewichtsprocente Trockensubstanz. Eine bestimmte Menge des Gelägers wurde durch Auswaschen mit Wasser von seinem Würzegehalte befreit und im Filtrate mittelst Fehling'scher Kupferlösung erst der Zuckergehalt und nach dem Ueberführen des Dextrins in Traubenzucker bei 110°C. auch das Dextrin bestimmt. Es ergaben sich auf diese Weise in 100 Theilen des Kühlgelägers 38,25 Theile in Wasser lösliche Stoffe, welche enthielten:

16,37 Th. Stärkezucker

20,78 " Dextrin

1,15 " übrige lösliche Bestandtheile.

Diese beträchtliche Menge leicht assimilirbarer Respirationsmittel geht zwar nicht günzlich verloren, indem das Kühlgeläger sammt Glattwasser an die Brennereien abgegeben wird, jedoch könnte der Brauer auf mehr Entschädigung von Seite der Brennerei Anspruch machen, als dies gewöhnlich geschieht, da es meist als Abfallsprodukt nicht in Rechnung kommt.

Einen zweiten im Kühlgeläger wichtigen aus dem Betriebe der Brauerei austretenden Nährstoff bilden die eiweissartigen Bestandtheile. Sie haben als plastische Nahrungsmittel einen weit höheren Werth als Zucker und Dextrin. Zur Ermittelung dieser eiweissartigen Stoffe wurden Stickstoff bestimmungen ausgeführt und aus dem erhaltenen Stickstoff die eiweissartigen Stoffe à 15,5 Proc. berechnet. Zwei sehr gut stimmende Analysen des mit Würze getränkten und bei 1000 C. getrockneten Kühlgelägers gaben im Mittel 5,409 Proc. Stickstoff,

woraus sich  $\frac{5,409 \cdot 100}{15.5}$  = 34,89 Proc. eiweissartiger Stoffe be-

rechnen, welche Zahl auch mit der bei der Extraktionsanalyse gefundenen übereinstimmt. Diese Proteinkörper finden als Viehfutter noch ihre weitere Ausnützung in der sogenannten Branntweinschlempe. Es giebt kein als Frucht vorkommendes Futtermittel von einem so hohen Proteingehalt; selbst Linsen, die im trockenen Zustande ca. 26 Proc. enthalten, stehen demselben in dieser Beziehung nach. Somit ist also das für den Brauer nutzlos gewordene Abfallsprodukt ein vorzügliches Nahrungsmittel bei der Viehfütterung. 100 Theile trockener Gerste lieferten 6,7 Theile nasses Geläger = 0,938 trockenes Geläger. 100 Theile trockener Gerste enthalten 16,25 Proteinkörper. 100 Theile trockenes Kühlgeläger enthalten 34,89 Proteinkörper.

100 Theile Gerste liefern also im Kühlgeläger an Proteinkörpern 0,327 Theile, daher gehen von 100 Theilen Proteinstoffen der Gerste in das Kühlgeläger 2,02 Theile über. In diesem Verhältnisse ist also das Bier an Nahrungsstoff ärmer geworden.

Neben diesen wichtigen Gemengtheilen enthält das Geläger noch 16,62 Proc. in Aether lösliche Harze, wohl grösstentheils von Hopfen herstammend, und 10,50 Proc. nach der Behandlung mit den erwähnten Lösungsmitteln und Kalilauge zurückbleibende Stoffe, als Cellulose. Der ätherische Auszug lieferte eingeengt eine reichliche Ausscheidung, nur wenig gelblich gefärbten Myricins, durch Auswaschen mit Alkohol leicht von den übrigen harzigen Begleitern zu Schmelzpunkt und Elementaranalyse bestätigten die Natur dieses Bestandtheils. Nach Entfernung des Myricins wurde die ätherische Lösung mit Kalilauge behandelt, welche unter dunkelgelber Färbung eine beträchtliche Menge des Harzes auflöste. Theil des Harzes blieb in Aether gelöst und konnte durch fortgesetzte Behandlung mit Kalilauge aus der ätherischen Lösung nicht entfernt Es stellt das in Aether lösliche Kalisalz eines besonderen saueren harzartigen Körpers dar. Die Kalilösung (untere Schichte) liess sich nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Aufnehmen mit Aether durch Behandlung mit Barytwasser weiter in zwei gesonderte Körper zerlegen, von denen der eine in die erdalkalische wässerige Schichte geht und der zweite ein in Aether lösliches Barytsalz darstellt. Letzteres bildet die Hauptmasse der Kühlgelägerharze. Eine für die Biererzeugung wesentliche Wirkung des Kühlgelägers scheint noch die Ausfällung der Bitterstoffe aus der Würze zu sein. Dasselbe wirkt vielleicht in ähnlicher Weise wie die Kohle beim Entfärben von Flüssig-Ohne den Einfluss des Kühlgelägers auf die Würze würde entschieden das Bier eine weit herbere Bitterkeit behalten, denn erhitzt man Bier mit Eiweiss in ähnlicher Art, wie beim beabsichtigten Klären derartiger Flüssigkeiten, so niumt dieses einen bitteren Geschmack an. Denselben Einfluss dürften die in der Würze vorkommenden Albuminkörper ausüben.

Stellt man die gefundenen näheren Bestandtheile des Kühlgelägers übersichtlich zusammen, so ergeben sich

Stärkezucker	15,7
Dextrin	14,0
Sonstige in Wasser lösliche Ste	offe, Gerb-
säure etc.	8,6
Harzige Stoffe	16,6
Eiweissartige Stoffe	34,6
Cellulose etc.	6,3
Asche	4,2
•	100,0

Bezüglich der Ermittelung der unorganischen Bestandtheile wurde die getrocknete Substanz in einem Muffelofen eingeäschert. Die Einäscherung ging etwas schwierig von Statten, war jedoch nach fünfstündiger Feuerung beendigt und es hinterblieb eine durch Eisenoxyd röthlich gefärbte Asche von 4,21 Proc. des trockenen Gelägers.

W. Schmidt 1) (in Petersburg) beschreibt seine Methode zur Ermittelung des Pikrotoxins im Biere. Das Bier wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft, mit warmem Wasser verdünnt, dass es eben flüssig wird, mit frisch ausgeglühter Thierkohle geschüttelt, von der Kohle abfiltrirt, mit Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr sich bildet und filtrirt. Das Filtrat wird mit 5-10 Proc. Amvlalkohol geschüttelt und dann stehen gelassen. Nach 24 Stunden hat sich der Amylalkohol von der untern Schicht abgeschieden und in ihr ist der grösste Theil des Pikrotoxins enthalten. Der nach dem Verdampfen des Amylalkohols bleibende Rückstand wird in Alkohol gelöst, zu der Lösung werden einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt, gekocht, dann mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wird eingedampst und mit Aether geschüttelt. Den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand löst man in schwachem Weingeist, lässt dann langsam verdampfen und erhält dann die charakteristischen Krystalle von Pikrotoxin.

## D. Spiritusbereitung.

Mineralspiritus<sup>2</sup>). Payen<sup>3</sup>) berichtet über die Fabrikation von Alkohol aus ölbildendem Gas (welches wol richtiger den Namen alkoholbildendes Gas verdiente) folgendermaassen: In der letzten Zeit verbreitete sich die Nachricht, dass ein neues Verfahren der Alkoholgewinnung mittelst Leuchtgas entdeckt worden sei, nach welchem sich der Hektoliter Alkohol zum Preise von 25 Francs erzeugen lasse. Allerdings befand sich auf der Industrieausstellung in London im Jahre 1862 1 Liter von mittelst ölbildendem Kohlenwasserstoffgase bereitetem Alkohol, aber dieses ölbildende Gas war selbst erst durch Zersetzung von Alkohol nach der in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen Methode dargestellt worden, und von solchem enthält das Leuchtgas bekanntlich nicht über 10 Proc. Die Herstellungskosten des in London ausgestellt gewesenen Liters

<sup>1)</sup> W. Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVII p. 344; Polyt. Centralbl. 1863 p. 114; Chem. Centralbl. 1863 p. 249.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 245; 1859 p. 399; 1862 p. 496.

<sup>3)</sup> Bulletin de la société d'encouragement 1862 p. 694; Polyt. Centralbl. 1863 p. 491; Polyt. Notizbl. 1863 p. 142.

Alkohol sollen auch nicht weniger als 1000 Francs betragen haben. Man hat ausserdem gesagt, dass die Alkoholgewinnung nach dem neuen Verfahren zu St. Quentin im Grossen betrieben werde, und dass der Apparat, in welchen von der einen Seite die Steinkohle eingeführt werde, auf der anderen Seite den Alkohol abfliessen lasse. Nach genauen Erkundigungen wurden aber bis jetzt nur von 1 oder 2 Liter Alkohol die Steuer erhoben und überdiess ist es nicht erwiesen. dass dieser Alkohol von der Anwendung des neuen Verfahrens herrührt. Corenwinder hat in einem an Pasteur gerichteten Briefe auf die kostspielige Ueberführung des Elavls des Leuchtgases in Alkohol und die schwierige Reinigung des letzteren aufmerksam gemacht. der Meinung, dass es bis jetzt noch nicht gelungen sei, den Process der Alkoholbereitung aus Elaylgas technisch nutzbar zu machen. A. Mallet 1) spricht sich in einer längern Abhandlung über die Geschichte der Bereitung des Mineralspiritus aus, und weist nach, dass gegenwärtig die Fabrikation von Mineralspiritus nicht mit Vortheil betrieben werden könne (für eine tägliche Produktion von 30 Hektoliter Alkohol bedarf man 45,000 Kilogr. Schwefelsäure von 660 B.; die Concentration der während der Operation bis auf 220 verdünnten Säure würde enorme Ausgaben verursachen, da in gut eingerichteten Schwefelsäurefabriken die Concentration der Kammersäure von 52 oder 530 auf 660 B. auf 100 Kilogr, einen Franken kostet). Endlich erwähnt auch A. W. Hofmanna) in seinem Berichte über die Chemikalien in London 1862 den Alkohol aus ölbildendem Gase.

Pesier<sup>3</sup>) (in Valenciennes) empfiehlt die Saccharifikation der Cerealien mit Schwefelsäure<sup>4</sup>), bei der man das bisher gebräuchliche Schroten nicht nöthig hat, und welche auf sämmtliche Cerealien anwendbar ist. Man bringt das Getreide in eine Reihe terassenförmig aufgestellter Pfannen, setzt zu der obersten Pfanne eine bestimmte Quantität mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und erhitzt dasselbe eine Zeit lang bis zum Kochen. Alsdann lässt man durch einen Hahn die Flüssigkeit auf die zweite, dritte u. s. w. Pfanne und kocht dieselbe, während man in die erste Pfanne reines Wasser bringt und darin kocht, dann in die zweite ablässt u. s. w. Man fährt hiermit so lange fort, bis der Rückstand keine Spur von Schwefelsäure mehr enthält, und fängt nun die Arbeit von Neuem an, indem man die

<sup>1)</sup> Répert. de chimie appl. 1863 p. 336-343.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 175. 3) Pesier, Wochenblatt zu den preuss. Annal. der Landwirthschaft 1863 Nr. 44; Polyt. Centralbl. 1864 p. 141.

<sup>4)</sup> Vergl. Leplay, Jahresbericht 1855 p. 226.

letzten Waschwasser mit Säure versetzt und sie statt reinen Wassers benutzt. Die sauren Flüssigkeiten werden, nachdem sie sämmtliche Pfannen passirt sind, noch eine Stunde lang gekocht, um jede Spur von Dextrin in Zucker zu verwandeln. Die Rückstände geben ein vorzügliches Viehfutter, und der Ertrag an Alkohol soll um etwa 8 Proc. höher sein als bei der Verwendung von Malz zur Verzuckerung.

Grouven 1) stellte Untersuchungen an über die Zuckerbildung in der Kartoffelmaische, aus denen hervorgeht, dass während der Gährung eine Umwandlung von Stärke in Zucker erfolgt, und dass es daher nicht nothwendig ist, beim Maischen alle Stärke in Zucker überzuführen, falls für einen kräftigen Hefenansatz Sorge getragen wird.

Um den Rübenalkohol in dem aus Wein erhaltenen Spiritus nachzuweisen, wendet M. Cabasse<sup>2</sup>) concentrirte Schwefelsäure an. Mischt man 3 Gewichtstheile desselben mit 1 Gewichtstheil reiner concentrirter Schwefelsäure, so entsteht sofort eine rosenrothe Färbung, welche sich selbst in Monaten nicht verändert. Alkohol aus Wein. wenn er vollkommen rein ist, bleibt, mit Schwefelsaure vermischt, anfangs farblos und nimmt nur allmählich einen Stich in's Bräunliche an. Diese Bräunung ist dieselbe, welche der in Fässern aufbewahrte Weingeist gewöhnlich zeigt, sie tritt nur bei Zusatz von Schwefelsäure lebhafter hervor; mit der oben besprochenen Rosa-Färbung hat sie keine Aehnlichkeit. Als der Verf. 3 Theile Wein-Alkohol mit 1 Theil Runkelrübenalkohol mischte, erhielt er bei Zusatz von Schwefelsäure eine nur bei weissem Hintergrunde erkennbare Rosa-Färbung, - bei einer Mischung von gleichen Theilen der genannten Alkohole trat die Färbung vollkommen deutlich und bei vergrössertem Zusatz von Runkelrübenalkohol immer entschiedener hervor. Die fragliche Reaktion ist nach dem Verf. muthmaasslich bedingt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die geringe Menge flüchtigen Oeles, von dem sich der Runkelrübenweingeist bis jetzt noch nicht hat befreien lassen und dem er auch seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verdankt.

H. Chambeau<sup>3</sup>) construirte einen Spiritus-Mess-Control-Apparat, welcher dazu dient, in den Brennereien das Quantum des gewonnenen Spiritus, sowie die Qualität desselben

<sup>1)</sup> Grouven, Wochenblatt zu den preuss. Annalen der Landwirthschaft 1863 Nr. 12; Dingl. Journ. CLXIX p. 238.

<sup>2)</sup> M. Cabasse, Journ. de pharm. et de chimie XLII p. 403; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 99; Schweizer polytechn. Zeitschrift 1863 p. 104.

<sup>3)</sup> H. Chambeau, Nach der Schles. Landwirthschaftl. Zeitung durch Polyt. Centralbl. 1863 p. 1598.

zu messen, und zwar, was ersteres anbetrifft, so genau. dass bei 12000 Quart nur eine Differenz von 1 Quart entstehen kann. Jeder Brennereibesitzer kann vermittelst einer auf dem Apparate befindlichen Uhr genau die Quantität des gewonnenen Spiritus ersehen, sowie auch den in dem Apparat befindlichen Alkoholometer beobachten und darnach die Brennereiarbeiter bis in das Kleinste controliren. dient auch dem revidirenden Steuerbeamten zur Richtschnur. ganze Apparat ist aus Kupfer und der äussere Kasten von Schmiedeeisen gearbeitet. Der den ganzen Apparat enthaltende Kasten nimmt ungefähr einen Raum von 2 Kubikfuss ein; derselbe ist von Schmiedeeisen, und um ihm eine sichere Stellung geben zu können, ist er in einen Rahmen von starkem Winkeleisen gestellt. Alle inneren Theile des Apparates sind von stark verzinntem Kupfer. Durch vier Stellschrauben kann man die horizontale Lage des Kastens reguliren, welche zur vollständigen Füllung der messenden Gefässe stets erforderlich ist. Oben auf dem Deckel des Kastens befindet sich eine nach Art der Gasometer eingerichtete Uhr, welche die durch den Apparat geflossene Anzahl von Quarten anzeigt. Der Spiritus fliesst zunächst, indem er in den Apparat eintritt, in ein Behältniss, welches den Zweck hat, Unreinigkeiten zurückzuhalten und einströmende Gase zu beseitigen; hieran schliesst sich ein Gefäss für den Alkoholometer, welcher durch eine in dem Deckel angebrachte Glasscheibe leicht sichtbar ist. hier fliesst der Spiritus in die eigentlich messende Trommel, welche bei jeder Umdrehung genau 12 Quart, d. h. vier Mal je 3 Quart misst. Von je 3 Quart nimmt der Apparat selbstthätig den 25. Theil eines Kubikzolles von dem hiernach den Apparat verlassenden Spiritus ab und führt diese kleine Quantität in einen besonderen Behälter, welcher einen integrirenden Theil des Hauptkastens bildet. Dieser Behälter kann diese Antheile von 27600 Quarten, welche durch den Apparat geflossen sind und gleichzeitig von der Uhr registrirt wurden, aufnehmen, und ist sonach eine Oeffnung des Apparates erst nach Durchfluss dieser Anzahl von Quarten geboten. Jene Antheile bieten nicht nur eine Controle für die Uhr, sondern sie sind hauptsächlich dazu bestimmt, die Procente zu ermitteln, welche der gewonnene Spiritus an Alkohol gehabt hat. Ein Verschluss des wirklich gewonnenen Spiritus ist mit Rücksicht der Controle also gar nicht erforderlich.

Ebullioskope. Das von Brossard-Vidal (Professor der Physik in Toulon) im Jahre 1833 construirte Ebullioskop, welches im Jahresbericht<sup>1</sup>) früher schon beschrieben wurde, kam wegen der unbequemen und unsicheren Beobachtung seines Ganges nicht in Aufnahme. Das verbesserte Instrument, welches jetzt die Schwester des

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1858 p. 365.

Erfinders, Fräulein Brossard-Vidal1) vorschlägt, um nach demselben Princip in 6 - 8 Minuten den Alkoholgehalt der Weine auf leichte und sichere Weise, mit Ausschluss feiner oder viele Genauigkeit erfordernder Handgriffe zu bestimmen, besteht aus einem kleinen, durch eine Spirituslampe erhitzten kupfernen Kessel mit zwei Oeffnungen, eine für ein horizontales Thermometer und eine für den freien Zutritt der Luft. Die Thermometerröhre liegt auf einer Messingplatte, an welcher ein Lineal verschoben werden kann, auf dem der Alkohol verzeichnet ist, welcher den Siedepunkten der verschiedenen, direkt dargestellten Mischungen von Alkohol und Wasser entspricht. Länge der Skala ist auf eine geringe Anzahl Grade beschränkt, indem in der Thermometerröhre eine Erweiterung zur Aufnahme des ausgedehnten Quecksilbers angebracht ist. Die Thermometerskala ist auf dem beweglichen Lineal aufgezeichnet. Bei Anwendung des Instrumentes wird zuerst der Nullpunkt durch Kochen von reinem Wasser bestimmt, dann die Skala auf diesen eingestellt, und nun für die zu prüfenden Flüssigkeiten das Resultat direkt und ohne Correktion abge-Diess wird noch durch einen Index erleichtert, welchen man auf den Punkt schiebt, wo das Quecksilber beim Steigen einen Stillstand von mehreren Sekunden zeigt und so den wirklichen Siedepunkt der Flüssigkeit angiebt. Um den durchschnittlichen Siedepunkt aller Flüssigkeitsschichten zu erhalten, hat das Gefäss des Thermometers eine cylindrische Gestalt und fast die gleiche Höhe wie die Flüssigkeit im Kesselchen. Eine Controlirung des Nullpunktes ist nur in grösseren Zwischenräumen erforderlich: der Einfluss, den sonst die Aenderung des Nullpunktes der Thermometer ausübt, ist, wie man sieht, hier zugleich vermieden. Das Instrument ist für technische Anwendung bestimmt und es sind daher verschiedene Versuche angestellt worden, um seine Brauchbarkeit und Genauigkeit in dieser Richtung zu prüfen; über diese Versuche folgt unten der specielle Bericht 2).

Gaultier de Claubry erhielt mit dem Ebullioskope folgende Resultate<sup>3</sup>). Eine 20 Volumprocente Alkohol enthaltende Flüssigkeit lieferte am Ebullioskope eine Alkoholanzeige von nahezu 20 Proc. Dieselbe Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, sank die Angabe des Gay-Lussac'schen Alkoholometers auf 0 Proc., das Ebullioskop zeigte

<sup>\*\* 8)</sup> Die Resultate sind auch angeführt in J. J. Pohl, Untersuchungen österreich, Weine; Wien 1864 p. 161.



<sup>1)</sup> Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 576; Dingl. Journ. CLXXI p. 146.

p. 於2) Barres wil (Répert. de chimie appl. 1863 p. 387) führt die Tabelle von Groning an, welche den Siedepunkt und den Alkoholgehalt alkolischer Flüssigkeiten angiebt.

Nach einem Zuckerzusatze bis zur Alkoholohingegen fast 20 Proc. meter-Anzeige 0 Proc. gab das Ebullioskop gleichfalls nahezu 20 Proc. Bei einer anderen Versuchsreihe gab ein Theil derselben 20procentigen Flüssigkeit:

> Direkt am Ebullioskope 19,75 Proc. nach der Sättigung mit Salz, fast 20,00 Zucker 20.00

Prüfungen mit Wein, welche durch die Destillationsprobe controlirt wurden, zeigten als Alkoholgehalte:

				•	Ebul	lioskop	, 1		llations- robe
Abgemiso	hter Wei	n			7,25	Proc.	• 7	,50	Proc.
Naturwei	n,				8,00		7	,75	•
Wein mit	Alkohol	verset	zt		15,50	,,	15	,50	-
,,	,,	,,	stärker		18,25	**	18	,50	•
Eir	ne zweite	Reihe	lieferte	ähnliche	Resul	tate, n	ämlich	:	
•	Wei	n Nr.	1	11,5	0	1	1,50		
	79	" (	0	11,5	0	1	1,50		
	**	,,	3	7,5	0		7,75		
	**	,,	5	25,0	0	2	5,25		

11,50 Von jedem der letzteren Weine wurde ein Muster zur weiteren Vornahme von Versuchen an der École centrale an Jacquelin übermittelt. Dieser kannte die Resultate der früheren Versuche nicht, und war überhaupt im Gebrauche des Ebullioskopes ungeübt; er erhielt bei zwei Versuchen mit jedem Wein, für

			i. versuch:	2. Versuch:
Wein	Nr.	1	11,50 Proc.	11,75 Proc.
,,	77	0	11,50	11,75
**	**	_	8,00 "	8,50 "
,,	**	5	26,00 ,	26,50 ,
**	**	6	11,50 "	11,75 "

Ferner ergab ein Weingeist, der 21,5 Proc. am Alkoholometer zeigte, den Gehalt am Ebullioskope zu 21,5 bis 22 Proc. und man fand den Gehalt eines Tischweines, der nach der Destillationsprobe 10,5 Proc. Alkohol hatte, zu 11,5 Proc. Jacquelin schreibt diese Unterschiede theils seiner Unerfahrenheit im Gebradche des Ebullioskopes, theils Theilungsfehlern an dem gebrauchten Instrumente zu. Um sich jedoch ein sicheres Urtheil über den Werth des Ebullioskopes zu Weinanalysen etc. zu bilden, construirte Jacquelin ein besonderes Ebullioskop, bei welchem durch einen kleinen Refrigerator, die sich bei den übrigen Instrumenten dieser Art verflüchtigenden Alkohol- und Wasserdämpfe wieder condensirt wurden und in das Kochgefäss zurückflossen, wodurch man die Zusammensetzung der geprüften Flüssigkeit constant erhielt. Die mit diesem Ebullioskope erzielten Resultate sind: Ein Weingeist von 10 Proc. Alkoholgehalt nach dem Gay-Lussac'schen Alkoholometer kochte bei 92,60 C. 200 Kubikcent. davon mit

11.50

28 Grm. Weinsäure versetzt, kamen gleichfalls bei 92,6° C. ins Sieden. Ein 17,5 procentiger Weingeist kochte bei 90,2° bis 91,1° C., 200 Kubikcent. dieser Flüssigkeit mit 28 Grm. Weinsäure gemischt, gaben 90° als Siedepunkt. Ein Alkohol von 54 Volumproc. kochte bei 83,3° C.; derselbe mit 28 Grm. Zucker versetzt, bei 83,2°.

Auf Grund vorstehender Versuche empfiehlt Jacquelin das von ihm entsprechend abgeänderte Ebullioskop für Weinproducenten, Schaumweinfabrikanten, Spiritusfabriken etc. (Ich bediene mich seit einigen Jahren ausschliesslich des Ebullioskopes und zwar des von Tabarié, das ich mir von Huggershof in Leipzig anfertigen liess, wenn es sich um technische Alkoholbestimmungen im Wein und Bier handelt. Aus einem Vortrage, den ich in der Würzburger physikalisch-medicinischen Gesellschaft am 21. Febr. 1863 über die verschiedenen Methoden der Alkoholbestimmung, namentlich über die Ebullioskope von Tabarié, Conaty, Brossard-Vidal, Pohl u. A. hielt, seien folgende Versuchsergebnisse hier angeführt.

```
I. Wein aus Würzburg (1859) gab
                        im Ebullioskop
                                                     8.93 Vol. Proc.
                       im Vaporimeter
                                                     9,25
                       im Hallymeter
                                                     9.14
           durch Destillation in Salleron's Apparate 9,02
II. Eine Mischung von Alkohol und Wasser, die am Alkoholometer 12,5 Vol.
      Proc. ergab, zeigte
                        im Ebullioskop
                                                   12,40 Vol. Proc.
                        nach Salleron
                                                   12,85
                       im Vaporimeter
                                                 . 12,97
III. Bier (aus Erlangen) zeigte
                        im Vaporimeter
                                                    3.10 Vol. Proc.
                        im Ebullioskope
                                                    3,22
IV. Bier (aus München, Bockbier) zeigte
                                                    4.25 Vol. Proc.
                        im Vaporimeter
                        im Ebullioskope
                                                    4,10
```

Seitdem habe ich das Ebullioskop vielfach bei Bierprüfungen angewendet und nehme keinen Anstand, es dringend zu empfehlen. Das lästige Schäumen der siedenden Flüssigkeit wird durch Zusatz von 1 Decigramm Gerbsäure verhütet. W.)

Vom kaiserl. russischen Finanzminister ist ein Preis von 1000 Dukaten ausgesetzt worden für die Herstellung eines Alkoholometers zur Stärkebestimmung der Spirituosen nach Volumprocenten, der sich praktischer erweise und zugleich die Mängel des jetzt in Russland gebräuchlichen Glas-Alkoholometers nach Tralles vermeide.

#### Literatur.

1) Udo Schwarzwäller, Lehrbuch der Spiritusfabrikation, 3. Aufl. mit 35 Abbildungen, Hamm 1854, G. Grote'sche Buchhandlung (C. Müller).

Der in der Sparte des landwirthschaftlichen Gewerbe vortheilhaft bekannte Verfasser giebt in der dritten umgearbeiteten Auflage seines Lehrbuches der Spiritusfabrikation eine, namentlich dem Praktiker sehr zu empfehlende, Darstellung dieses wichtigsten der landwirthschaftlichen Gewerbe.

2) H. Janke, Die direkte Besteuerung des Spiritus, eine Zeitfrage der Gegenwart. Berlin 1864. O. Janke.

In der vorliegenden, für den Technologen wie für den Verwaltunzbeamten gleich wichtigen Schrift giebt der Verf. nach einer geschichtlicher Entwickelung der preussischen Branntweinsteuer eine Kritik der gegenwärtig üblichen Maischraumsteuer, und redet dabei der direkten Spiritusbesteuerung das Wort. Auch nach unserer Ueberzeugung ist die direkte Besteuerung des Spiritus und des Branntweins die einzige Besteuerungsart, die sich mit den Grundsätzen einer gesunden Staatswirthschaft verträgt. Hoffen wir mit dem Verf., dass die preussische Regierung sich durch des Verf. Arbeit geneigt finden lassen müge, die Produktensteuer an die Stelle der Maischsteuer zu setzen und dadurch eine neue Aera für den Brennereibetrieb herbeizuführen.

## E. Essigfabrikation.

A. W. Hofmann<sup>1</sup>) erwähnt in seinem Ausstellungsbericht bei Gelegenheit der Schilderung des gegenwärtigen Standes der Essigsäure fabrikation, dass das von Melsens<sup>2</sup>) herrührende Verfahren der Darstellung von Essigsäure durch Erhitzen von zweifach essigsaurem Kali, welches bei 2000 Essigsäuredämpfe abzugeben beginnt und bei 3000 in neutrales essigsaures Kali übergeht, bereits in die Praxis übergegangen ist. Rocques und Bourgeois<sup>3</sup>) in Ivry stellten in London nach diesem Verfahren dargestellte Essigsäure aus und erhielten die Preismedaille.

#### Milch.

Alex. Müller<sup>4</sup>) führt ein Beispiel der Dialyse aus der Milchwirthschaft an. Bei der Butterbereitung erleidet die süsse Milch folgende Veränderungen: durch ruhiges Stehen scheidet sie sich

A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 111.
 Melsens, Journ. de pharm. (3) VI p. 415.

<sup>3)</sup> Catalogue française, Paris 1862 p. 41 (Nr. 114).

<sup>4)</sup> Alex. Müller, Journ f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 234.

in abgerahmte Milch und Rahm, welcher letztere durch Buttern in Buttermilch und Butter verwandelt wird. Durch Salzen und nochmaliges Durchkneten (nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden) zieht man aus der Butter eine, die Menge des angewendeten Salzes übersteigende Menge Salzwasser aus. Der wesentliche Unterschied zwischen den so erhaltenen Produkten liegt wesentlich im Fettgehalt, so enthält

Süsse Milch	4 H	'roc.	Fett
Abgerahmte Milch	0,75	77	**
Rahm	30	,,	"
Buttermilch	2	77	27
Ungesalzene Butter	80	"	77
Gesalzene Butter	90	,,	,,
Das Salzwasser	Spuren	von	Fett

Die abgerahmte Milch enthält fast genau die Menge Wasser als die süsse Milch, zeigt aber ein geringes Minus im Proteingehalt und ein entschiedenes Plus im Milchzuckergehalt. Bei Vergleichung von Rahmes und Buttermilch ist kaum etwas anderes als ein unbedeutendes Deficit im Gehalt an Protein zu erkennen. Eine Vergleichung des Rahm und der süssen Milch lehrt dagegen, dass der Gehalt des ersteren an Milchzucker etwas (bis 15 Proc.), der an Protein bedeutend (bis über 30 Proc.) zugenommen hat. Die Butter enthält etwas mehr Protein als die Buttermilch, im Gegensatze hierzu finden sich in dem Salzwasser kaum 10 Proc. von dem Proteingehalt der Buttermilch, während das Deficit des Milchzuckers etwa 25 Proc. ausmacht. Unter andern Umständen erscheint der Rahm ganz und gar als eine Fettschicht, in welcher sich der Fettgehalt eines 8 — 10 fachen Volumens süsser Milch angehäuft hat, höchstens findet sich ein geringes Plus von Protein.

Die Bedingungen für die Entstehung des einen oder anderen Rahms sind freie oder gehinderte Verdunstung. Der in verschlossenen Gefässen erhaltene Rahm ist in der Hauptsache fettreiche Milch, der in offenen flachen Milchsatten gewonnene ist fettreiche Milch, welche durch Verdunstung von 20 bis 30 Proc. Wasser concentrirt und gleichzeitig der Dialyse unterworfen gewesen ist. Es handelt sich hier um eine Gefässdiffusion von oben nach unten, bei welcher das colloidale Protein kaum merkbar, der krystalloidale Milchzucker dagegen verhältnissmässig schnell in die verdünntere abgerahmte Milch wandert, doch immer noch nicht Schritt haltend mit der Verdunstung. Eine Diffusion des Wassers in umgekehrter Richtung ist begreiflicherweise quantitativ kaum nachweisbar.

Ein ebenso helles Licht wird durch Graham's Entdeckungen auf die Beziehungen des Salzwassers zum Rahm geworfen. Auch hier tritt eine Dialyse ein: das Salz, welches man in die frische Butter, d. i. Rahm, worin Butterfett massenhaft angehäuft worden ist, eingeschichtet hat, zieht durch Osmose erst Wasser an sich und bildet Salzwasser; in dieses diffundirt mit einer gewissen Lebhaftigkeit der krystalloidale Milchzucker, während das kolloidale Protein nahezu unthätig bleibt. Wahrscheinlich beruht der, gleichwohl unbedeutende Gehalt des Salzwassers an Protein grösstentheils auf einer mechanischen Auswaschung durch das osmotisch gebildete Salzwasser beim Kneten der Butter. In ganz ähnlicher Weise verhält sich Milch auf dem Dialysator. Verf. bediente sich eines aus Pergamentpapier gefertigten Faltenfilters; zwischen dieses und der Trichterwand liess man aus einer Wollaston'schen Flasche destillirtes Wasser in dem Grade nachfliessen, als es aus dem mit Quetschhahn verschliessbaren Trichterschnabel langsam abtropfte. Nach 24 Stunden enthielt die Milch auf dem Filter noch

Das klare Diffusat gab beim Verdampfen Milchzucker, gemengt mit einem stickstoffhaltigen Körper, der noch nicht weiter untersucht wurde.

A. Müller 1) berichtet ferner über die Scalded Milk in der Grafschaft Devonshire, in welcher die Butter auf folgende Weise bereitet wird. Man seiht die frisch gemolkene Milch in eine Art Puddingnapf und bringt sie in ein kühles Lokal. Nach 12 Stunden wird der Napf vorsichtig auf ein Wasserbad, wozu ein weiter eiserner Kochtopf dient. gebracht und so weit erhitzt (scalded), dass die Rahmdecke von kleinen Luftbläschen hier und da gehoben zu werden anfängt (the milk blisters): dann trägt man den Napf mit gleicher Vorsicht zurück an seinen früheren Platz und lässt ihn abermals 12 Stunden ruhig stehen, worauf die zähe Rahmhaut (clotted cream) mit einem Löffel'abgenommen und durch Kneten in Butter verwandelt wird. Die geringe Menge Rahm, deren Fettgehalt bei dieser Behandlung nicht als Butter abgeschieden wird, gelangt zu wiederholter Scalding, d. h. Abbrühung. Die Devonshirebutter ist in London sehr geschätzt, wie auch der unverarbeitete clotted cream, d. h. verdickte Rahm; die abgerahmte Milch zeichnet sich durch geringen Fettgehalt aus; ihr Geschmack ist vollkommen süss, ähnlich dem der abgekochten süssen Milch. Es war vorauszusehen, dass bei dieser Art der Aufrahmung die Seite 546 besprochene Milchdialyse besonders deutlich wahrgenommen werden musste, und das Experiment bestätigte die Vermuthung. Während die frische Milch enthielt auf 1 Theil Protein: 1,53 Th. Milchzucker und 0,22 Th. Asche, fand sich im Rahm auf 1 Th. Protein: 0,56 Th. Zucker und

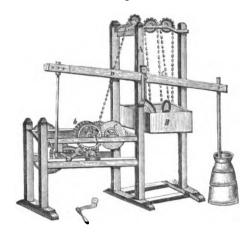
<sup>1)</sup> A. Müller, Journ. für prakt. Chemie XC p. 351.

Der Gehalt an Milchzucker war durch Diffusion in O,14 Th. Asche. die abgerahmte Milch auf fast 1/3, derjenige der unverbrennlichen Bestandtheile (Asche) auf 2/2 des ursprünglichen gesunken, während die Verdunstung von 31/2 Liter bei 440 Quadrat-Cent. vor der Erwarmung 1,5 Proc. und nachher 2,2 Proc., also in Summa 3,7 Proc. betrug. Das Blasenwerfen erfolgt bei ungefähr 900 C. (in England benutzt man für die Zwecke der Milchwirthschaft nirgends, wenigstens mit kaum nennenswerthen Ausnahmen ein Thermometer, und Verf. kann daher den Temperaturgrad, wo die Milch "bästers", nicht angeben). rahmte Milch enthielt im Durchschnitt 1 Proc. Fett, also bedeutend weniger als Milch nach holsteinischer Methode bei 24stündiger Aufrahmung zurückhält. Nebenbei beansprucht die Devonshire - Methode keinen besonderen Milchkeller und schliesst vorzeitige Säurung so ziemlich aus.

J. Pintus<sup>1</sup>) beschreibt ein Automaten-Butterfass. Die Gesammtsumme der Arbeit einer Butterbereitung von etwa 30 Liter Rahm beträgt eine Arbeitsmenge, welche ein erwachsener Mann an der Kurbel ohne Unbequemlichkeit in wenigen Sekunden zu leisten im Stande ist. Nun weiss aber Jedermann, dass man in einigen Sekunden nicht buttern kann, und dass der grösste momentane Kraftaufwand nichts hilft, dass vielmehr eine viel geringere, aber gleichförmige und stätige Arbeit, während eines Zeitraums von 10 bis 15 Minuten fortgesetzt, dazu gehört, um rein und gut auszubuttern. Dieser Leistungsmodus ist aber namentlich für einen Mann viel ermüdender, als eine angestrengte Arbeit während einer kürzeren Zeit, ebenso wie das 24stündige Hin- und Herbewegen eines Wanduhrpendels weit anstrengender sein würde, als die jeden Tag einige Sekunden geleistete aquivalente Arbeit des Aufziehens der Uhr. Man darf daher wol die durch Fig. 71 nach dem Scientific American veranschaulichte Idee, eine Buttermaschine durch eine Art von Uhrwerk zu treiben, als eine eben so sinnreiche wie rationelle bezeichnen. In einem Gestelle A bewegt sich ein beliebig zu beschwerender Kasten B an einem über mehrere Rollen geleiteten Seile c auf und ab. Das Seil c geht von der am meisten nach links stehenden Rolle auf eine Seiltrommel C und überträgt den vom Gewichtskasten B ausgeübten Zug oder Druck vermittelst verschiedener Räderübersetzungen auf eine Kurbel h, welche durch eine Bleuelstange und einen gleicharmigen Balancier D mit dem Stösser des Butterfasses in Verbindung steht. (Buttermaschinen, welche eine rotirende Bewegung erfordern, können direkt von der letzten Welle

<sup>1)</sup> J. Pintus, Wochenblatt zu den preuss. Annalen der Landwirthschaft 1863 Nr. 18; Dingl. Journ. CLXVIII p. 361; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1018.

Fig. 71.



bei h aus mit dem Triebwerk in Verbindung gesetzt werden.) Bei A" befindet sich ein Ansatz und eine Sperrvorrichtung, um die Maschine mittels einer Kurbel (eines Uhrschlüssels) aufzuziehen, wenn der Gewichtskasten B bis auf die Erde gesunken ist. Man könnte solche Butteruhren ebenso verschiedenartig wie andere Uhren construiren; wenn man z. B. auf der einen Seite des Lavoisy'schen Butterfasses¹) eine Kapsel mit einer Federuhr anbrächte, die die horizontale Welle triebe, so würde man gewiss eine Automatenmaschine erhalten, welche auf jeden Tisch gestellt werden könnte. Man brauchte sie nur aufzuziehen, ginge inzwischen anderen Geschäften nach, und wenn man nach einiger Zeit zurückkehrte, fände man die Butter fertig.

Ueber die Prüfung der Butter auf Verfalschung mit anderen Fetten haben J. Horsley und Edw. Ballard umfangreiche Mittheilungen gemacht. Wir verweisen auf die Zeitschrift für analyt. Chemie<sup>2</sup>), in welcher ein Auszug obiger Mittheilungen enthalten ist.

Alfred Vogel<sup>3</sup>) beschreibt eine optische Milchprobe, welcher die durch viele Versuche bestätigte Thatsache zu Grunde liegt, dass eine gemessene Schicht Wasser durch eine und dieselbe Quantität Milch immer im gleichen Grade undurchsichtig wird, dass demnach,

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 286.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 99.

<sup>3)</sup> Alfred Vogel, Dingl. Journ. CLXVII p. 62; Fressenius Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 103; Neues Jahrbuch für Pharmacie XIX p. 100; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 292; Polyt. Centralbl. 1863 p. 352; Chem. Centralbl. 1863 p. 671; Polyt. Notizbl. 1863 p. 43.

je verdünnter eine Milchsorte ist, eine um so grössere Menge derselben dem gemessenen Wasser zugesetzt werden muss. Die zur Ausführung dieser Milchprobe nothwendigen Apparate sind höchst einfach: 1) das Mischglas, welches bis zu einer darauf angebrachten Marke genau 100 Kubikcent. Wasser fasst; 2) das Probeglas, aus zwei parallel an einander gekitteten Glasplatten bestehend, welche genau 1/e Cent. von einander entfernt sind; 3) eine in halbe Kubikcent.-Grade getheilte Die Probe beginnt damit, dass die ganze zu bestimmende Milch gründlich gemengt wird, um eine homogene Flüssigkeit herzu-Aus der graduirten Pipette setzt man die zu untersuchende Milch tropfenweise dem im Mischglase bis zur Marke befindlichen Weniger als 3 Kubikcent. braucht man bei gewöhnlicher Kuhmilch fast nie. Will man aber Rahm untersuchen, so darf man davon fürs erste nicht mehr als 1/2 Kubikcent. dem Wasser bei-Hierauf schüttelt man das Mischglas ein paar Mal, giesst etwas aus demselben in das Probeglas, und sieht nun durch letzteres nach dem Lichte. Ist der Lichtkegel noch zu erkennen, so giesst man die herausgenommene Probe wieder zurück in das Mischglas und setzt einen weiteren Kubikcent. Milch zu, nimmt nach einigem Umschütteln wieder etwas heraus in das Probeglas und sieht von neuem nach dem Lichte. Bei einiger Uebung lernt man bald den Zeitpunkt kennen, wo das Licht dem Verschwinden nahe ist, und setzt dann immer nur 1/9 Kubikcent. zu. Ist die Contour des Lichtkegels auf keine Weise mehr zu erkennen, so ist die Probe beendet. Man addirt alsdann die verbrauchten Kubikcent. Milch, und weiss nun, wie viel Proc. von einer Milch nöthig sind, um eine Wasserschicht von 1/2 Cent. Dicke undurchsichtig zu machen. Aus den Zahlen der optischen Probe und aus den Mittelzahlen einiger Fettbestimmungen derselben Milchsorte hat Prof. Seidel eine Formel berechnet, mittels welcher man den Procentgehalt an Fett für jede beliebige optische Probe, also für alle möglichen Milchsorten und Milchverdünnungen leicht auffinden kann. Versteht man unter M die Anzahl der verbrauchten Kubikcent. Milch, so ergiebt sich folgende Formel für die Fettprocente:

$$x = \frac{23,2}{3} + 0,23$$

Hat man z. B. von einer Milch 3 Kubikcent. bis zur Beendigung der Probe verbraucht, so berechnet sich ihr procentischer Fettgehalt

$$x = \frac{23,2}{3} = 0,23 = 7,96$$
 Proc.

Der Apparat zu dieser Milchprobe ist vom Mechaniker Greiner in München in entsprechender Form zu beziehen. W. Casselmann¹) hat vorstehende Methode geprüft und gefunden, dass man mit ihrer Hülfe zwar den Fettgehalt der Milch genau
erfährt, dass aber der Fettgehalt der unverfälschten Milch in dem Grade
schwankend sei, dass eine Milch mit mittlerem Fettgehalt noch mit
dem vierten Theile ihres Volumens an Wasser gemischt werden kann,
ohne dass das so entstehende Gemisch an Fettgehalt der natürlichen,
unverfälschten, aber an Fett ärmeren Sorte nachstände.

#### Käse.

Ch. Blondeau2) fand bei dem Studium der einzelnen Operationen der Fabrikation der Käse von Roquefort (Aveyron), dass die Vegetation eines Schimmelpilzes, des Penicillium glaucum, der sich üppig auf dem Casein entwickelt, die Umwandlung des Caseins in eine Fettsubstanz bewirkt, welche die Ursache des von den Feinschmeckern so sehr geschätzten Geschmackes des Roquefort-Käses ist. Die Erzeugung des Fettes ist leicht zu constatiren. Behandelt man das Casein aus Schafmilch, welches als Material zur Käsefabrikation dient, mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, so lassen sich nur 2 Proc. eines Fettes extrahiren, welches sich von der Butter nicht Behandelt man auf gleiche Weise Käse, der zwei Mounterscheidet. nate in dem Käsekeller verweilt hatte, so erhält man 30 bis 40 Proc. einer Fettsubstanz, die von der Butter verschieden ist, obgleich sie die nämlichen Bestandtheile enthält. Es ist wol nicht zweifelhaft, dass die Umwandlung das Ergebniss der Vegetation der oben genannten Schimmelpflanze ist, welche die Oberfläche des Küses überkleidet. Nachdem die Pflanze alle Phasen ihres Lebens durchlaufen hat, entfernt man sie, um die Entwickelung neuer Keime zu befordern, welche die alte Pflanze ersetzen und so die Arbeit weiterführen, die eine einzige Vegetation nicht vollenden konnte. Dadurch, dass man die Oberfläche der Käse erneuert und mehrere Generationen der Schimmelpflanze auf einander folgen lässt, ertheilt man dem Käse die Eigenschaften, um derentwillen er ein geschätzter Artikel ist. Die besten Keller zum Reisen der Käse sind daher diejenigen, in welchen das Penicillium am schnellsten wuchert. Das Dorf Roquefort liegt auf dem Kalkplateau, welches man mit dem Namen Larzac bezeichnet. In dem Boden, dem Jurakalk angehörend, finden sich geräumige Höhlen oder Grotten.

<sup>1)</sup> W. Casselmann, Mittheil. des Gewerbevereins für das Herzogth. Nassau 1863 Nr. 7; Dingl. Journ. CLXVIII p. 226; Polyt. Centralbl. 1863 p. 689.

<sup>2)</sup> Ch. Blondeau, Monit. scientif. 1863 p. 641—652; Annal. de chimie et de phys. (4) I p. 208—231.

welche die Eigenthümlichkeit besitzen, dass sie durch Luftströme auf einer niederen Temperatur erhalten werden. Blonde au constatirte darin eine Temperatur von 6 bis 8°C. während der grössten Sommerhitze, bei welcher das Thermometer ausserhalb 26 bis 28° zeigte. Unter dem Einfluss der niederen Temperatur und genügender Feuchtigkeit entwickelt sich nun der Pilz in der üppigsten Weise.

Die Gegend von Larzac ist vorzugsweise zur Schafzucht geeignet und in der That giebt es dort zahlreiche Schafheerden, deren Milch auf Käse verarbeitet wird. Einige Landwirthe aus Roquefort bewahrten ihren Käse in den natürlichen Felsenkellern auf und bemerkten sehr bald, dass das Produkt eine höhere Qualität angenommen hatte, wenn es hinlängliche Zeit der Einwirkung des Kellers ausgesetzt war. Auf diese Weise entstand eine Industrie, welche jährlich viele tausende Kilogramme Käse producirt.

Ehe man den Käse der Einwirkung der Mycodermen überlässt, wird das Caseïn, welches der Landwirth dem Kellerbesitzer bringt, und das höchstens 2 Proc. Butter enthält, gesalzen.

Eine Abtheilung des Kellers ist für diese Arbeit bestimmt. Nach dem Salzen wird der Küse in Laibe von 4 bis 5 Pfund Gewicht gebracht und dann in den kühlsten Theilen des Kellers auf Gestelle gelegt, so dass sie einander nicht berühren. Nach kurzer Zeit bedecken sie sich mit Schimmel, welcher in Gestalt einer weissen Vegetation an den prächtigsten Schwanenflaum erinnert. Nach einigen Tagen hat die Mycoderma alle Phasen ihres Lebens durchlaufen, was man daran erkennt, dass an den Enden der zweigähnlichen Fasern schwarze Sporen zum Vorschein kommen. Man entfernt nun mit Hülfe von Schabemessern den Schimmel, damit eine neue Generation Platz zur Entwickelung finde. Auf diese Weise erneuert man in Zeit von etwa zwei Monaten 6 oder 7 mal die Oberfläche der Käse; aus dem Casein ziehen 6 oder 7 Generationen der Schimmelpflanze die zu ihrer Entwickelung erforderlichen Nührstoffe. In dem Grade aber, als das Casein eine Metamorphose erleidet, wird es zur Ernährung des Schimmels immer untauglicher und die später zum Vorschein kommenden Generationen sind überaus dürftig. Wenn nach ungefähr zweimonatlichem Verweilen im Keller der Käse nicht mehr zur Ernährung des Penicilliums geeignet ist, erscheinen zwei neue Schimmelpilze, der eine davon, eine Ascophora, ist weiss und bildet seidenglänzende Faden, während der andere hier und da in Gestalt orangerother Näpschen auftritt. Das Erscheinen dieser beiden Cryptogame lehrt den Fabrikanten, dass das Casein den gewünschten Grad der Umwandlung erlitten hat und dass der Käse reif ist.

Um die Modifikationen zu erforschen, welchen der Käse während seines Aufenthaltes im Keller unterliegt, wurde ein roher Käse von

4 Kilogr. Gewicht in 4 Theile getheilt. Der eine Theil diente zur Untersuchung des Rohmaterials. Die 3 anderen Theile wurden gesalzen und in die Keller gebracht. No. 2 wurde daraus nach einmonatlichem Verweilen entfernt, No. 3 und 4 blieben einen Monat länger in dem Keller. No. 4 wurde endlich 1 Jahr lang unter einer Glasglocke aufbewahrt und dann erst untersucht.

Das Stück No. 1 zeigt eine schwach saure Reaktion, von der Gegenwart der Milchsäure herrührend; mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, gab es  $^1/_{50}$  vom Gewicht des Käses an Butter ab, welche während der Käsebereitung mechanisch in das Casein übergegangen war. 100 Theile roher Roquefort-Käse bestanden aus

Caseïn	85,43
Fettsubstanz	1,85
Milchsäure	0,88
Wasser	11,84
	100.00

Nach einmonatlichem Verweilen in dem Keller hatte der gesalzene Käse bereits sein Ansehen total verändert, er zeigte sich speckig, machte auf der Papierunterlage einen Fettfleck, nahm einen angenehmen und milden Geschmack an und besass fast keinen Geruch. 100 Theile gaben bei der Analyse:

Caseïn	61,33
Fettsubstanz	16,12
Kochsalz	4,40
Wasser	18,15
	100.00

Diese Analyse zeigt deutlich, wie durch das Verweilen der Käse in dem Keller der Fettgehalt zunimmt. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die neugebildete Fettsubstanz die grösste Aehnlichkeit mit Butter hat.

Das Käsefragment No. 3 zeigte nach zweimonatlichem Verweilen in dem Keller alle Eigenschaften, die man von einem guten Käse verlangt; er war speckig und besass einen schwachen Geruch. Bei der Analyse ergab er in 100 Theilen

Caseïn	43,28
Fett	32,31
Buttersäure	0,67
Kochsalz	4,45
Wasser	19,16
	99.86

Aus diesen Resultaten folgt unzweifelhaft, dass die Fettsubstanz auf Kosten des Caseïns gebildet worden war. Die 32,31 Proc. Fett bestanden aus 18,3 Proc. sogenanntem Margarin und 14 Proc. Oleïn.

Der längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrte Käse erleidet tief gehende Veründerungen; seine weisse Farbe macht einer braunen

Platz und der Geruch wird immer stärker und charakteristischer. Der anfänglich milde und fettige Geschmack geht in einen scharfen und stechenden über. Ein solcher, ein Jahr lang unter einer Glocke aufbewahrter Käse ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Caseïn .	40,23
Margarin	16,85
Oleïn	1,48
Buttersaures Ammoniak	5,62
Caprosaures "	7,31
Caprylsaures "	4,18
Caprinsaures "	4,21
Kochsalz	4,45
Wasser	15,16
_	99,49

Das Olein war mithin fast völlig verschwunden und durch Oxydation in Buttersäure und die ähnlichen Säuren übergegangen, die sich auch in ranziger Butter finden, mit dem Unterschiede, dass sie in dem Roquefort-Käse durch Ammoniak gesättigt sind 1).

#### Fette Oele.

Lunge<sup>2</sup>) liess sich (für Preussen) einen neuen Apparat zur Extraction von Fetten und Oelen mittelst Schwefelkohlenstoffs) patentiren. Ob die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Gewinnung des Rüböls aus dem Rapssamen die mechanische Auspressung desselben wird verdrängen können, lässt der Verf. dahingestellt; dagegen spricht besonders der Umstand, dass es allen Bemühungen zum Trotz noch keineswegs gelungen ist, den Extractionsrückstand als Viehfutter zu verwerthen, während doch unter den jetzigen Umständen gerade die Rapskuchen ein sehr bedeutendes Moment für die Calculation des Oelfabrikanten abgeben müssen. Der Hauptvorwurf, welchen man der alten Methode machen könnte, dass nämlich ein zu grosser Theil des Oels in den Presskuchen zurückblieb und nur unzureichend verwerthet werde, kann jetzt nicht mehr in derselben

<sup>1)</sup> Vergleiche Jahresbericht 1857 p. 340. (Das Ammoniak in der obigen Analyse mag wol zum Theil Butylamin und Amylamin sein, welches mit der Salzsäure des Kochsalzes zu Butylsalmiak, Amylsalmiak zusammentat, während das Natron mit der Fettsäure sich verband. Das Casein ist übrigens in dem speckigen Käse — wahrscheinlich als Casein-Natron oder Casein-Ammoniak — in einem in Wasser löslichen Zustande vorhanden.)

<sup>2)</sup> Lunge, Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 24; Dingl. Journ. CLXX p. 378; Polyt. Centralbl. 1864 p. 124.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 75; 1858 p. 128; 1860 p. 447; 1861 p. 485; 1862 p. 519.

Strenge aufrecht erhalten werden, da man durch doppeltes Pressen und Vervollkommnung der Pressen selbst dahin gekommen ist, das Oel bis auf wenige Proc. zu gewinnen; in demselben Grade ist natürlich der Vorzug der chemischen Oelgewinnungsmethode geringer geworden, und die allgemeine Ansicht scheint bis jetzt noch die zu sein; dass die geringere Mehrausbeute bei der letzteren Methode den Verlust am Werthe der Oelkuchen nicht deckt.

Der Verf. lässt nicht unerwähnt, dass allerdings einige Fabrikanten ihre Rückstände so weit von Schwefelkohlenstoff befreien sollen, dass sie zum Viehfutter tauglich bleiben; es scheint aber, dass sich bis jetzt ihr Produkt wegen des allgemein dagegen herrschenden Vorurtheils den Markt nicht erobern konnte. Unter bestimmten Bedingungen scheint es jedoch unzweifelhaft, dass man für die Rüböl- (resp. Leinöl-) Gewinnung mit Vortheil von Schwefelkohlenstoffapparaten Gebrauch machen würde, nämlich in kleineren Fabriken, in welchen der Gutsbesitzer sein Produkt verarbeitet. der auch die erhaltenen Rückstände selbst verfüttern kunn : einerseits fallen hier die Vorurtheile des Groshandels gegen die ungewöhnliche Form der Oelkuchen fort, andererseits sind die Anlagekosten eines chemischen Apparates bedeutend geringer, als die einer Oelmühle mit hydraulischen Pressen; vor allem gilt hier dies gerade von dem später von dem Verf. zu beschreibenden Apparate. Viel einfacher gestaltet sich die Sache bei der Entfettung der Wolle, sowol der rohen, als auch der sogenannten Ausputzwolle, welche in den Tuchfabriken in enormer Menge abfällt. rohen Wolle hat man bis jetzt wol allgemein verloren gegeben, und dabei, wenn man nicht Harn zur Wäsche verwendet, noch Soda oder Seife verbraucht, ungerechnet die verschiedenen Waschpulver, welche wol grossentheils aus Soda bestehen. Die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erlaubt es hier, ohne Verlust des Entfettungsmittels das Fett selbst zu gewinnen, gewährt also einen doppelten Vortheil. Das Fett, welches man aus der rohen Wolle erhält, ist freilich so dunkel und übelriechend, dass man es kaum anders als zu Wagenschwiere verwenden kann; immerhin hat es aber einen Werth, welcher durchaus nicht zu vernachlässigen ist, da die Quantität des Fettes namentlich in den feineren Wollen eine sehr beträchtliche ist. Die Ausputzwolle gab man früher ganz verloren; jetzt entfettet man sie wol an den meisten Orten, gewinnt aber dabei das Fett gar nicht oder nur sehr unvollständig; besonders klagt man, dass bei dem Entfettungsverfahren (Waschen mit alkalischen Laugen, Peitschen mit Thon und dergl.) ein enormer Verlust an Wollfaser stattfinde. Bei dieser Industrie dürfte die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs am unzweifelhaftesten von Vortheil sein.

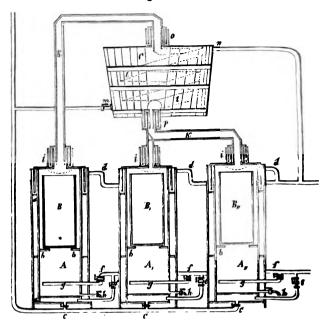
Indem der Verf. in Bezug auf die früher bekannt gewordenen

Apparate von Deiss, Löwenberg etc. auf die betreffenden Mittheilungen verweist, geht er zur Beschreibung seines Apparates über.

Sein Princip ist, dass das zu entfettende Material (Wolle, Raps. Leinsamen etc.: der Verf. wird dafür der Kürze halber fortan nur den Ausdruck: "Wolle" gebrauchen) in einen Cylinder gebracht wird, welcher in einen andern Cylinder concentrisch eingeschachtelt ist; der Raum zwischen beiden Cylindern ist mit Wasser gefüllt und dient als Wasserbad zum Erhitzen, das andere Mal als Kühlvorrichtung, so dass ohne Wechsel des Platzes und Apparates die Wolle erst mit Schwefelkohlenstoff behandelt und dann von demselben durch Destillation befreit werden kann; selbstverständlich ist sie im Innern des zweiten Cylinders auf einem Siebe ausgebreitet, damit das Fett davon absliessen kann. Eine fernere Eigenthümlichkeit des Apparates ist die, dass bei ihm ausschliesslich Wasserverschlüsse angewendet sind, welche nicht allein die billigsten, sondern auch die vollkommensten Dichtungen gegen Schwefelkohlenstoff sind, bei dem man ja Firniss, Kautschuk etc. nicht anwenden kann; auch sind sie ferner in einem Augenblicke gelöst und wieder hergestellt. Sodann ist die Quantität des in Arbeit befindlichen Schwefelkohlenstoffs verhältnissmässig ganz unbedeutend und grössere Vorräthe von demselben durchaus nicht erforderlich, was die Sicherheitspolizei und die Feuerversicherungs-Gesellschaften gewiss nicht übersehen werden. Endlich ist auf die Billigkeit des Apparates aufmerksam zu machen, welcher ganz und gar aus Zinkblech herzustellen ist; Eisenblech ist nicht allein wegen des höheren Preises, sondern auch wegen der Gefahr des Rostens weniger anzurathen, obwol es von Schweselkohlenstoff so wenig als Zink angegriffen wird; dann auch durch seine einfache Construktion und Behandlung, die ihn z. B. von dem Löwenberg'schen Apparate zu seinem Vortheil unterscheidet.

Fig. 72 zeigt den Apparat in einem Durchschnitt durch die Mitte der Cylinder, Fig. 73 einen darauf senkrechten Durchschnitt.  $A, A^1, A^2$  sind drei übrigens völlig gleich eingerichtete Cylinder von Zinkblech mit doppelten Wänden und Böden; der innere Cylinder wird in dem äusseren durch ringförmige durchbrochene Träger a, a festgehalten. Bei b sind ringförmige stärkere Träger, welche zur Aufnahme der Siebe  $B, B^1$  und  $B^2$  bestimmt sind. Diese Siebe haben beinahe dieselbe Weite, wie die inneren Cylinder; sie können übrigens auch aus durchlöchertem Zinkblech oder auch aus Korbgeflecht und dergl. bestehen. Wenn sehr dicht zusammenliegendes Material, z. B. zerquetschter Raps, zu extrahiren ist, so werden am zweckmässigsten im Innern des Siebes noch einige dem Boden parallele durchbrochene Scheidewände angebracht, welche man einzeln heraus heben kann, so dass das Material immer nur in dünneren Schichten liegt und die Extraktion vollständig vor sich geht. In den Raum zwischen beiden Cy-

Fig. 72.



lindern führt bei c ein Wasserzuleitungsrohr mit Hahn; bei d ist ein Rohr zum Abfliessen des Wassers angebracht. Ferner tritt in dieses Zwischenraum noch ein am Ende offenes Dampfrohr ein, welches durch den Hahn e abgesperrt werden kann. Der Dampf kann auch durch den Hahn f in die bleierne Schlange g eintreten, welche gleichfalls am Ende offen und ausserdem noch an vielen Stellen durchlöchert ist; die Löcher bringt man am besten auf der Unterseite der Schlange an. mit Hahn h führt aus dem inneren Cylinder nach aussen, in der Wandung des äussern Cylinders dicht eingelöthet. Ein Deckel i schliesst den inneren Cylinder dergestalt, dass sein vorstehender Rand in der Zwischenraum zwischen beiden Cylindern eingreift und einen Wasserverschluss bildet; um den nöthigen Druck ausüben zu können, muss dieser Rand 10 bis 12 Zoll tief sein. Der Deckel hat in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung, um welche zwei concentrische Röhren angebracht sind (ebenfalls 10 bis 12 Zoll hoch), in welche zwei ähnliche der Verbindungsröhren k eingreifen, deren Zweck später deutlich werden wird; alle diese kleinen ringformigen Zwischenräume werden mit Wasser gefüllt und dienen als Wasserverschlüsse. Dass überall die eingreifende Röhre nicht nur zwischen die concentrischen Röhren der

Deckel greift, sondern noch eine andere Röhre in die innere Deckelröhre hinein ragt, hat den Zweck, dass der sich verdichtende Schwefelkohlenstoff nicht in die ringförmigen Wasserverschlussräume eindringen kann, sondern direkt in das Innere der Cylinder hinein laufen muss. Die Deckelöffnung ist mit einer Brause überspannt. C ist ein Bottich. welcher ein weites Schlangenrohr l von Zink enthält; sein Boden ist noch einige Fuss über den Deckeln der Cylinder A, doch ist der Deutlichkeit wegen seine Unterstützung auf der Zeichnung fortgelassen. Auch dieser Bottich ist, wie man sieht, mit Wasserzuleitung bei m und Die Schlange l hat an ihren beiden Enden Ableitung bei n versehen. knieförmige, aus dem Bottich heraus ragende Ansätze o und p, welche aus ganz eben solchen concentrischen Systemen von Röhren bestehen, wie die in der Mitte der Deckel i angebrachten sind, und welche ebenfalls den Zweck haben, die Verbindungsröhren k vermittelst Wasserverschluss aufzunehmen.

In Fig. 73 bedeutet A einen der eben beschriebenen Cylinder, D ist ein cylindrisches Gefäss von Zink- oder Eisenblech mit falschem Boden r (welcher von unten besser unterstützt werden muss, als es die

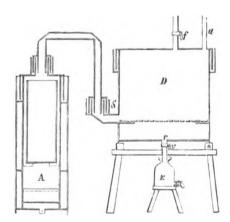


Fig. 73.

Zeichnung zeigt). Dieses Gefäss hat wiederum einen Ansatz von koncentrischen Röhren s, ferner in seinem Deckel, dessen Wasserverschluss man aus der Figur ersieht, ein Wasserzuleitungsrohr mit Hahn f und am Ende mit einer Brause versehen, sodann ein unten und oben offenes Ableitungsrohr a und am Boden einen Ablasshahn v, welcher in die Flasche E mündet. Der Raum über dem Doppelboden bis zum Deckel ist mit Kokesstücken oder dergl. gefüllt.

Der Gebrauch des Apparates ist folgender: Wenn man die Operation beginnen will, giebt man in einen der Apparate, z. B. A. die erforderliche Menge Schwefelkohlenstoff, welche für jede bestimmte Dimension durch den Versuch ein für allemal zu ermitteln ist und nachher in fortwährender Thätigkeit bleibt, da ein nennenswerther Verlust nicht stattfindet. Sie beträgt selbst bei grossen Apparaten nur einige Centner, was, wie bemerkt, ebenfalls ein Vortheil dieses Apparates ist. Durch Oeffnen des Hahnes c füllt man die doppelte Wandung mit Wasser und schliesst c wieder. Ferner wird ein anderer Cylinder, z. B. A2, mit Wolle beschickt, indem man den Deckel i abnimmt, den Korb B2 heraus hebt, mit Wolle füllt und ihn, sowie den Deckel wieder ein-Dann lässt man auch hier durch Oeffnung von e Wasser in den Doppelboden ein. Endlich verbindet man noch durch die weiten Doppelknieröhren k, k den Apparat A mit dem oberen Ende der Kühlschlange l bei o und A2 mit dem unteren Ende derselben bei p, und stellt sämmtliche Wasserverschlüsse durch Eingiessen von Wasser her. Nun lässt man durch e Dampf in den Doppelboden von A einströmen. aber nicht so viel, dass das darin enthaltene Wasser zum Kochen käme: der Schwefelkohlenstoff kommt sehr bald ins Sieden und destillirt zunächst nach l über, wo er möglichst condensirt wird, indem man durch m fortwährend kaltes Wasser in den Bottich B einströmen lässt, während das warme bei n abläuft. Der condensirte Schwefelkohlenstoff sowie die nicht condensirten Dämpfe desselben treten durch k in den Cylinder A2 über, in welchem sie durch die am Deckel angebrachte Brause möglichst fein zertheilt werden. Der flüssige Schwefelkohlenstoff sickert durch die im Korbe B2 enthaltene Wolle durch und entzieht ihr dabei das Fett vollständig; die Lösung tropft in den unteren Theil des Cylinders A<sup>2</sup> herab. Um aber den letzten Rest des Schweselkohlenstoffdampfes zu condensiren, lässt man durch die Oeffnung c in den Doppelboden kaltes Wasser einfliessen, während das warme bei d abfliesst; die Schwefelkohlenstoffdämpfe, welche nothwendigerweise die Wolle viel inniger durchdrungen haben, als es ein flüssiger Körper vermag, condensiren sich innerhalb derselben und entzichen ihr auch das in den innersten Theilen enthaltene Fett. Wesentlich wirkt hier auch der Umstand günstig, dass sich die Wolle dabei etwas erwärmt; ferner findet natürlich die Condensation am stärksten an den Wänden statt, zu welchen der schon flüssig in B2 anlangende Schwefelkohlenstoff trotz der Vertheilung durch die Brause nur sehr unvollständig gelangen würde.

Sobald die Destillation beendet ist, verbindet man die Cylinder  $A^2$  und  $A^1$  mit Einschaltung der Schlange l, indem man durch Knieröhren den Deckel von  $A^2$  mit o und den von  $A^1$  mit p verbindet;  $A^1$  ist schon vorher mit frischer Wolle gefüllt worden. Dann sperrt man

in  $A^2$  das kalte Wasser bei c ab und lässt bei e Dampf eintreten; in A1 dagegen öffnet man den Wasserhahn c. Der Schwefelkohlenstoff in A2, welcher mit Fett gemischt ist, kommt ins Sieden, streicht durch die entfettete Wolle dampfformig hindurch, wird in der Schlange I zum Theil condensirt und wirkt jetzt im Cylinder A1 völlig ebenso, wie vorher der aus A entwickelte in A2 gewirkt hatte. Wenn auch diese Destillation beendet ist, verbindet man A1 mit A, das vorher mit frischer Wolle beschickt war, selbstverständlich mit Einschaltung von I, und beginnt den Process von Neuem; A2 aber verbindet man jetzt mit dem in Fig. 73 gezeichneten Cylinder D, um die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff auszutreiben. Zu diesem Zwecke lässt man jetzt den Dampf nicht allein durch e in den Doppelboden, sondern auch durch f und die Schlange q in das Innere des Cylinders A2 eintreten. Der Dampfstrom entführt zum Theil durch seine grössere Wärme, zum Theil auf mechanischem Wege der Wolle die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff, ebenso wie dem Fette. Die in ihm noch enthaltene Menge Schwefelkohlenstoffdampf ist übrigens quantitativ ohnehin sehr unbedeutend, wird jedoch durch Hilfe des Cylinders D noch ganz kostenlos gewonnen. Das Gemenge von Wasserdampf mit etwas Schwefelkohlenstoffdampf begegnet nämlich in D einem durch I zugeleiteten Wasserstrahle, welcher durch die Brause und die Kokesstücke möglichst fein zertheilt wird, und der in die vielfachste Berührung mit dem ihm entgegen kommenden Dampfstrome tritt, welcher letztere dadurch condensirt wird; die mitgerissene Luft kann durch a ins Freie entweichen. Die geringe Menge des condensirten Schwefelkohlenstoffs trennt sich augenblicklich von dem Wasser, bleibt wegen seiner grösseren Schwere am Boden und wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn v in die Flasche E abgelassen, von wo sie eigentlich in einen der Cylinder A,  $A^1$  oder A<sup>2</sup> nach dessen frischer Füllung nachgegossen wird. Sobald auch diese Operation beendet ist, werden in  $A^2$  alle Hähne geschlossen und durch h das jedenfalls noch flüssige Fett nebst dem condensirten Wasser abgelassen; dann entfernt man die Verbindungsröhre k, hebt den Deckel ab, nimmt den Korb mit der entfetteten Wolle heraus und ersetzt diese durch frische Wolle, worauf die ganze Arbeit von Neuem angeht. Unterdessen ist nämlich die Destillation von A1 nach A vorüber; man verbindet jetzt A1 mit D, A wieder mit A1 u. s. f. Zum Schlusse bemerkt der Verf. noch, dass, was Wolle im eigentlichen Sinne betrifft (bisher hatte er alle zu entfettenden oder zu entölenden Substanzen damit bezeichnet), diese durch die ganze Operation erfahrungsmässig nach dem Urtheile aller Kenner nicht im mindesten leidet; um ihr aber völlige Weisse zu verschaffen, ist allerdings noch eine Behandlung mit einer ganz geringen Menge Soda vortheilhaft, was für dunkel zu färbende Tuche u. s. w. wohl auch ganz erspaft werden kann.

Wagner, Jahresber. IX.

C. O. Heyl<sup>1</sup>) in Stargard in Pommern stellt in seiner Oelfabrik seit länger als einem Jahre Oel mit Schwefelkohlenstoff dar.

Bonière, welcher früher schon einen Apparat zur Rektifikation des Schwefelkohlenstoffs 2) construirte, beschrieb nun einen Apparat zur Gewinnung des Oeles, welches aus den Olivenpresslingen mittelst Schwefelkohlenstoff extrahirt wurde 3). Die Presslinge, welche gegen 20 bis 25 Proc. Oel enthalten können, bringt man in einen Verdrängungsapparat und lässt einen Strom flüssigen Schwefelkohlenstoffs und einen Dampfstrahl durchgehen; die so erzielte Lösung von Oel in Schwefelkohlenstoff lässt man verdunsten, um das Oel zu gewinnen. Der zu letzterem Zweck dienende Apparat besteht aus dem eigentlichen Kessel, welcher den Auszug enthält, wovon der Schwefelkohlenstoff abdestillirt wird, und einem Deckel, der so eingerichtet ist, dass er die nach der Destillation zurückbleibenden Schwefelkohlenstoffdämpfe condensirt und nach aussen führt. Der Kessel wird durch eine in der Nähe des Bodens befindliche Dampfschlange erhitzt, welche sich folglich in der Oelmasse befindet; letztere wird während der Operation durch eine Rührvorrichtung beständig in Bewegung erhalten, und da der Schwefelkohlenstoff bei einer sehr niedrigen Temperatur verdunstet. so muss er sich unter diesen Umständen sehr rasch aus dem Oel ent-Da gegen das Ende der Destillation aber noch Schwefelkohlenstoffdämpfe zurückbleiben können, so leitet man durch eine im Innern des Deckels befindliche Schlange einen Strom kalten Wassers, welcher den rückständigen Schwefelkohlenstoff condensirt, der dann durch eine den unteren Theil der Schlange umfassende Rinne nach aussen abfliesst. Fig. 74 stellt diesen Apparat im senkrechten Durchschnitt dar. In der Blase A, welche mit einer metallenen Hülle B umgeben ist, befindet sich die Schlange S, worin der Dampf cirkulirt, welcher die Mischung von Oel mit Schwefelkohlenstoff erhitzen muss.

Die aus dem Verdrängungsapparat oder Extraktionsgefäss ablaufende Auflösung des Oels in Schwefelkohlenstoff wird in die Destillirblase A durch eine Röhre C eingeführt, welche fast bis auf den Boden hinabreicht. Die Mischung wird durch eine Rührvorrichtung in Bewegung gesetzt, die aus mehreren Schaufeln D besteht, welche an einer auf die Achse E befestigten Platte angebracht sind. Diese Achse geht im Deckel  $S^1$  durch die Stopfbüchse T und trägt an ihrem oberen Ende eine Rolle G, welcher durch irgend einen Mechanismus eine drehende Bewegung ertheilt wird. Der Zweck dieser Rührvorrichtung

<sup>1)</sup> C. O. Heyl, Polyt. Centralbl. 1864 p. 414.

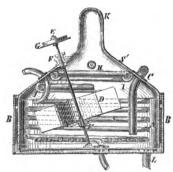
<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 175.

<sup>3)</sup> Bonière, Génie industriel, 1863 Mai p. 259; Dingl. Journ. CLXIX p. 69.

ist, die Entwickelung der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu beschleunigen, welche durch die Erhitzung der Mischung mittelst des in der Schlange cirkulirenden Dampfes erzeugt werden. Da der Schwefelkohlenstoff bei ungefähr 450 C. siedet, so ist die Operation sehr rasch auszu-Nachdem kein führen.

Schwefelkohlenstoff mehr überdestillirt, werden die zurückbleibenden Dämpfe desselben





rasch im oberen Theil der Blase, nämlich im Deckel, mittelst einer sehr zweckmässigen Vorrichtung condensirt. Im Deckel ist hierzu eine Schlange H angebracht, durch welche man einen Strom kalten Wassers leitet. Eine Rinne I, welche den Spiralen der Schlange folgt, ist an den Deckel genietet und bildet so einen Kanal, welcher mit dem Aeusseren des Kessels in Verbindung steht. Die wegen ihres specifischen Gewichts nach oben ziehenden Schwefelkohlenstoffdämpfe verdichten sich an den Spiralen der Schlange H zu Tröpfchen, welche dann in die Rinne L fallen und ausserhalb in irgend einem Apparat gesammelt werden. Was nach dieser Verdunstung noch von Schwefelkohlenstoff zurückbleiben könnte, entweicht durch den Hals K, welcher durch einen Vorstoss mit der Schlange einer gewöhnlichen Kühlvorrichtung verbunden ist. Das vom Schwefelkohlenstoff befreite Oel wird aus der Blase durch das Rohr L abgelassen.

Deiss<sup>1</sup>), welcher bekanntlich zuerst den Schwefelkohlenstoff zur Oelgewinnung anwendete<sup>2</sup>), hat in Pisa unter der Firma Daninos u. Comp. eine Fabrik gegründet, welche in 48 Stunden 35,000 Kilogr. Olivenpresslinge mit Schwefelkohlenstoff behandelt und daraus 3400 Kilogr. Olivenöl gewinnt.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 92. (Vergl. auch Dr. A. Geyger's Bericht über den chem.-pharm. Theil der Industrieausstellung in London 1862; Jahrbuch für Pharmacie, XIX p. 240.)

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 75.

M. Rühlmann 1) giebt im Juryberichte über die Londoner Ausstellung 1862 eine Schilderung der dort ausgestellt gewesenen Maschinen zur Oelfabrikation.

J. H. Johnson 2) liess sich eine Methode der Raffination des Rüböles (für England) patentiren, welche grosse Ersparniss an Zeit und Kapital bewirkt. Sie besteht darin, dass das zu reinigende Oel mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt und durch dasselbe während und nach dieser Vermischung ein Strom von Luft getrieben wird. Das Oel befindet sich in einem mehr tiefen als weiten hölzernen und am besten mit Blei ausgekleideten Gefässe; die Luft wird mittelst eines Gebläses durch die Oeffnungen einer auf dem Boden des Gefässes liegenden spiralförmigen Bleiröhre gepresst und durchdringt das Oel in zahlreichen Strömen und Strahlen. Der bei dieser Reaktion sich bildende Schaum wird abgenommen, von neuem Luft hindurch getrieben, wieder abgeschäumt, hierauf während des Luftdurchblasens 1 bis 3 Proc. vom Gewicht des Oels Wasser zugesetzt und der noch vorhandene Schaum völlig entfernt. Nach diesen verschiedenen Operationen, welche 6 bis 7 Stunden Zeit erfordern, besitzt das Oel ein ebenso gutes Aussehen, wie das durch den bisherigen langwierigen Process erhaltene. Das Oel wird nun unmittelbar, oder besser, nachdem es vorher mit kaltem Wasser gewaschen worden ist und einige Tage gestanden hat, filtrirt. Will man indessen die Filtration ganz vermeiden, so verfährt man folgendermaassen. Man bringt das zu waschende Oel in eine Kufe aus Holz, Kupfer oder versilbertem Kupferblech; dieselbe ist vollständig geschlossen, hat aber im Deckel mehrere Oessnungen, so wie am tiefsten Punkt des Bodens einen Ablasshahn für das Wasser und an der Seite einen oder zwei Hähne für das Oel; durch eine am Boden liegende spiralförmige durchbohrte kupferne Röhre kann Dampf zur Erwärmung der Flüssigkeit eingeleitet werden. Bevor das Oel in diese Kufe gebracht wird, hat man in derselben eine geeignete Quantität Wasser zum Kochen erhitzt. Die Mischung von Oel und Wasser wird eine Stunde lang gekocht, darauf das saure Wasser abgelassen und diese Waschung zur vollständigen Entfernung der Säure wiederholt. Das von dem Wasser abgezogene Oel wird mit Dampf behandelt, um es zu erwärmen und dann durch einen Luftstrom, welcher durch das erwärmte Oel gepresst wird, getrocknet.

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Ausstellung zu London; Berlin 1863; Bd. II p. 342.

<sup>2)</sup> J. H. Johnson, London Journ. of arts, 1863 February p. 78; Dingl. Journ. CLXXI p. 158; Polyt. Centralbl 1863 p. 554; Chem. Centralbl. 1863 p. 1038.

A. Vogel 1) construirte ein Elacometer, in welchem der Grad der Flüssigkeit eines Oeles nach der Zeit geschätzt wird, welche eine bestimmte Menge Oel bedarf, um aus einem Gefüsse auszufliessen 2). da bekanntlich auf den Brennwerth der fetten Oele deren Flüssigkeitsgrad von grossem Einflusse ist. Je dünnflüssiger ein Oel ist. desto leichter steigt es in dem Dochte in die Höhe; indem aber im Vergleich zu einem dickflüssigen Oele ein grösseres Quantum eines dünnflüssigen Oeles in einer gegebenen Zeit zur Verbrennung gelangt, wird dadurch die Leuchtkraft in diesem Verhältnisse erhöht. Der vom Verf. angewendete Apparat besteht aus einem in Kubikcentimeter eingetheilten Glasrohre von 4 Cent. Weite und 34 Cent. Höhe, welches unten konisch Die Ausflussöffnung ist 3,5 Millim. weit und mit einem am untern Ende in die Mündung eingeschliffenen Glasstabe verschliessbar. so dass beim Aufheben des letzteren an einem Ringe der Inhalt des graduirten Rohres sich entleert. Indem man durch Niedersenken des Glasstabes die untere Oeffnung schliesst, kann das Ausfliessen augenblicklich und vollkommen unterbrochen werden. Das Zeitmaass wird durch eine kleine Sanduhr, welche genau eine halbe Minute läuft, angegeben. Um einen Versuch auszuführen, füllt man das durch den Glasstab geschlossene Rohr bis an den obersten Theilstrich mit dem zu untersuchenden Oele, und hebt in dem Augenblicke, als man der Sanduhr eine senkrechte Stellung giebt, den Glasstab aus der Oeffnung. Sobald das letzte Sandkorn abgelaufen ist - ein Moment, welcher mit grösserer Sicherheit beobachtet werden kann, als der Ablauf einer halben Minute durch den Sekundenzeiger - senkt man den Glasstab wieder und liest nun ab, wie viele Kubikcentimeter in der halben Minute Die Eintheilung des Apparates, welcher auf einem ausgelaufen sind. Gestell mit Verschiebung ruht, ist in der Art hergestellt, dass ein Kubikcentimeter noch mit Sicherheit bestimmt werden kann. oft wiederholten Versuchen laufen von destillirtem Wasser, bis zum obersten Theilstrich in das graduirte Rohr gefüllt, bei gewöhnlicher Temperatur 272 Kubikcent. in einer halben Minute ab, dagegen z. B. von raffinirtem Rapsöl 144 Kubikcent., von rohem Rapsöle 122 Kubikcent. Setzt man nun die Menge des abgelaufenen destillirten Wassers

<sup>1)</sup> A. Vogel, Dingl. Journ. CLXVIII p. 267; Polyt. Centralbl. 1863 p. 945; Fürther Gewerbezeit. 1863 p. 63; Buchn. Repert. XII p. 217; Jahrbuch für Pharm. XX p. 135; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 235; Württemberg. Gewerbehl. 1863 p. 383.

<sup>2)</sup> Auch die Viscosimeter, die man in den Zeugdruckereien zur Ermittelung des Verdickungsvermögens der Gummisorten anwendet, dürften als Elaeometer anwendbar sein. (Vergl. Wagner, Handbuch der Technologie; Bd. IV p. 619.)

== 100, so ergeben sich für den Flüssigkeitsgrad der beiden untersuchten Oele folgende Zahlen:

52

Raffinirtes Rapsöl Rohes Rapsöl

Man erkennt hieraus, dass sich sehr bedeutende Unterschiede herausstellen, so dass daher diese Zahlen bei der Beurtheilung einer Flüssigkeit, in diesem Falle der Oele, deren Flüssigkeitsgrad von technischem Interesse ist, sehr wohl in Betracht zu ziehen sind. Der Verf. hat jedoch hier vorläufig nur die Beschreibung des neu konstruirten Apparates beabsichtigt und behält sich vor, in einer weiteren Mittheilung auf den Einfluss der Temperatur und des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten auf diese Versuche speciell zurückzukommen, um so mehr, als der hier beschriebene Apparat noch andere Seiten der praktischen Anwendung gestattet, wie z. B. zur Bestimmung des für photographische Zwecke wichtigen Dünnflüssigkeitsgrades des Collodium.

Hauchecorne 1) (in Yvetot) glaubt in dem Wasserstoffsuperoxyd das Mittel erkannt zu haben, Vermischung eines fetten Oeles mit einem anderen leicht zu erkennen. Es tritt. wenn die Menge des so zugeführten Sauerstoffs richtig ist, eine für die einzelnen Oele charakteristische Färbung auf. Ist die Menge des Saverstoffs zu klein oder zu gross, so mindert sich die Bestimmtheit der Färbung. Um so auffallender ist es, dass der Verf. zwar das Verhältniss 1 Vol. des Reagens auf 4 Vol. Oel als das richtigste bezeichnet, aber die Concentration der Wasserstoffhyperoxydlösung ganz mit Stillschweigen übergeht. Nachdem die Mischung in einem graduirten Rohre bereitet, soll man einige Minuten schütteln und dann die Färbung beobachten. Hauchecorne glaubt so eine Verfälschung des Olivenöls mit anderen Oelen nicht allein qualitativ nachweisen, sondern auch in Betreff des Verhältnisses der Zumischung erkennen zu können. Selbst in dem Falle, wo bei der Bereitung des Oeles unreife und reife Früchte gleichzeitig verwendet wurden, wodurch die Güte des Oeles beeinträchtigt wird, soll das Verfahren sichere Auskunft geben, indem die farbende Substanz mit der Reife der Früchte zunimmt, so dass aus der durch das Reagens bervorgerufenen Färbung die Reife der Früchte erkannt werden könne. welche sich bei dem Prüfungsverfahren kund giebt, wird daher weniger dunkel sein, wenn das Oel weniger gut ist. Reines Olivenöl färbt

<sup>1)</sup> Hauchecorne, Deutsche Industriezeitung 1863 Nr. 24; Dingl. Journ. CLXIX p. 79; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1177; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 443; Polyt. Notizbl. 1863 p. 144; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 376.

sich zart apfelgrün, — Mohnöl fleischroth, — Sesamöl hellroth (das Reagens färbt sich selbst), — Erdnussöl milchig, graugelblich, — Bucheckernöl ockergelbroth, ohne Färbung des Reagens. Bei Mischungen von Olivenöl mit anderen Oelen erhielt der Verf. folgende Färbungen:

emischt	mit	10	Proc.	Mohnöl	schmutzig grau mit grünlichem Schein.
**	"	30	**	"	ächt schmutzig grau.
,,	"	50	"	,,	ächt graurosa.
,,	77	10	,,	Erdnussöl	milchig grün.
*	**	30	77	77	leicht grau.
77	*	50	"	,	grau mit grün- licher Nüance.
77	**	10	,,	Sesamöl	bernsteinfarbig.
•	*	30	,	*	lebhaft orange und Färbung des Reagens.
	,,	50	**	,	roth.
,,	,,	10	17	Bucheckeröl	schmutzig grau mit gelblichem Scheine.
,,	,,	30		,,	röthlich gelb.
 99		50	,,	,,	heli ockergelbroth.

Mit etwas Uebung soll die Unterscheidung der Farben sehr leicht erfolgen. Bei dem Erdnussöle soll die Unterscheidung am schwierigsten sein, weil seine unterscheidende Färbung sich mit der charakteristisch grünen Farbe des Olivenöles mischt. Die milchige Trübung, welche bei einer Mischung von Erdnussöl mit Olivenöl erfolgt, besteht über 24 Stunden; die, welche ranziges Olivenöl giebt, verschwindet schon nach 1 oder 2 Stunden Ruhe. H. prüfte 292 Proben von französischem Olivenöle und fand nur eine einzige mit Mohnöl vermischt, dagegen enthielten 6 Sesamöl und etwa 100 Erdnussöl. der zwanzigste Theil der Proben zeigte, dass das Oel aus guten reifen Früchten gewonnen war, während zu den übrigen Sorten unreife oder ranzige verwendet waren. Wenn sich dieses Prüfungsverfahren bewährt, was wir jedoch dahin gestellt sein lassen, so wird man zugeben müssen, dass dessen Erfinder dem Handel einen grossen Dienst erwiesen hat.

## Technologie des Wassers.

R. Weber<sup>1</sup>) (in Berlin) giebt eine ausführliche Beschreibung des Carré'schen Eisapparates<sup>2</sup>). Eben so H. Grüneberg<sup>3</sup>),

<sup>1)</sup> R. Weber, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1863 p. 118 (auch p. 28).

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 501; 1862 p. 530.

<sup>3)</sup> H. Grüneberg, Monatsschrift des Gewerbevereins in Köln 1863 p. 22; Polyt. Centralbl. 1863 p. 655.

welcher nicht nur den Apparat von Carré, sondern auch den mit Aether arbeitenden Apparat von Lawrence beschreibt. Endlich giebt auch Pouillet1) eine ausführliche und auf physikalische Principien begründete, mit Abbildungen versehene Schilderung des Carré'schen Apparates. In England findet, wie es heisst 2), die mit Aether arbeitende Eismaschine von Harrison immer mehr und mehr Ein-Eine neuerdings in England patentirte Eismaschine von A. C. Kirk<sup>5</sup>) beruht auf einem anderen Principe als die bisherigen, nämlich auf der Erzeugung von Kälte durch Compression und Expansion der (Ueber dieses gewiss von Seite der Industrie höchst beachtenswerthe Princip sagt Péclet in seinem Traité de la chaleur 1) §. 1973: "Comprimirt man ein Gas, so erwärmt es sich, und wenn man es, ehe es die durch die Compression gewonnene Wärme verloren hat, wieder auf sein ursprüngliches Volumen zurückführt, so erlangt es auch seine anfängliche Temperatur wieder: ist daher ein comprimirtes Gas bis auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt worden, so wird sich beim Ausdehnen seine Temperatur um so viele Grade erniedrigen, als es durch die Compression erwärmt worden war. Die Ausdehnung der Luft ist mithin ein kräftiges Mittel der Kälteerzeugung; aber die darauf basirte Methode der Abkühlung erfordert beträchtliche mechanische Arbeit, wenn man mit grossen Massen operiren will.") O. Kropff<sup>5</sup>) sucht Schnee durch Comprimirung als Eissurrogat verwendbar J. B. Salzmann 6) beschreibt eine einfache Eishütte zur Conservirung des Eises.

A. Dumont<sup>7</sup>) hat die Wasserleitung in den Städten besprochen. Seit längerer Zeit schon hat die Anlage von Wasserleitungen und die Vertheilung des Wassers durch Heben desselben durch Maschinen und Filtration grosse Fortschritte gemacht. Die Art der Filtration, ob natürliche, ob künstliche, richtet sich nach örtlichen

<sup>1)</sup> Pouillet, Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 32; Dingl. Journ. CLXVIII p. 171; Polyt. Centralbl. 1863 p. 883.

<sup>2)</sup> Vergl. Polyt. Centralbl. 1863 p. 902. (Harrison's Eismaschine ist auch in Dingl. Journ. CLXVIII p. 434 von R. Schneider beschrieben worden.)

<sup>3)</sup> A. C. Kirk, Practical Mechanic's Journal 1863, Aug. p. 113; Dingl. Journ. CLXX p. 241.

<sup>4)</sup> E. Péclet, Traité de la chaleur; 3 édition, Paris 1861; Tom. III p. 10.

<sup>5)</sup> O. Kropff, Dingl. Journ. CLXVII p. 393; Polyt. Notizbl. 1863 p. 127.

<sup>6)</sup> J. B. Salzmann, Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereins 1863 p. 218; Dingl. Journ. CLXIX p. 399; Polyt. Centralbl. 1863 p. 902.

<sup>7)</sup> A. Dumont, Compt. rend. LIV p. 1182; Dingl. Journ. CLXXI p. 123.

Verhältnissen. Strömt der Fluss mit starkem Gefälle über ein aus Kies und Sand bestehendes Bett, so ist die natürliche Filtration indicirt; im gegentheiligen Falle wird man der künstlichen den Vorzug Ein jedes der beiden Systeme hat seine Licht- und Schattenseiten. Bei der natürlichen Filtration fällt das Reinigen der Filter hinweg, welches durch den Fluss besorgt wird; leider ist es hierbei nicht möglich, den Druck auf das Filter beliebig zu vergrössern, sondern derselbe nimmt sogar um so mehr ab, je mehr sich der Fluss seinem niedrigsten Wasserstande nähert und die filtrirte Wassermenge wird immer kleiner. Bei der künstlichen Filtration muss man allerdings von Zeit zu Zeit die Filter reinigen, dies ist aber nicht kost-Die Praxis besitzt gegenwärtig zwei leichte und durch eine lange Erfahrung bewährte Mittel für diese Reinigung; diese sind 1) das Abräumen der dünnen an der Oberfläche der Filter abgelagerten Schlammschichten durch die Hand des Arbeiters; 2) das Durchführen eines Stromes in der entgegengesetzten Richtung (von unten nach oben), indem man das Wasser in den unteren Theil derselben Filter Zuweilen werden diese beiden Mittel zusammen angewendet, wie zu Paisley in Schottland; bei vielen Wasserleitungen in England ist aber nur das einfache Wegnehmen der oberen Lagen im Gebrauche. Hierüber angestellte Versuche haben ergeben: a) dass die Wassermenge, welche durch eine Lage Sand hindurchgeht, dem Drucke proportional, der Dicke der Schicht aber umgekehrt proportional ist; β) dass bei dem Durchgange einer grossen Wassermenge, welche sehr viele schwebende, erdige Theilchen (Sinkstoffe) enthält, diese letzteren, auch wenn sie noch so fein sind, nicht tiefer als 2 Cent. in die Schicht eindringen, und dass bei einer 15 Cent. dicken Sandschicht das Wasser Letztere Thatsache erklärt, warum die natürlichen ganz rein wird. Filter niemals verstopft werden, nämlich weil diese dunne Schicht, welche sich auf die Soole des Flussbettes ablagert, fortwährend durch die Strömung gereinigt und wieder durchlässig gemacht wird: sie beweist auch, dass es unnütz ist, der Sandschicht der künstlichen Filter eine grössere Dicke als 20 Cent. zu geben, wobei jedoch vorausgesetzt wird, dass man von Zeit zu Zeit für eine Erneuerung ihrer Oberfläche Sorge trägt; ferner geht daraus hervor, dass man die unter dem Sande liegende Schicht (grober Kies etc.) auf einige Centimeter Dicke beschränken darf.

Als Gestehungskosten für die Hebung des Flusswassers durch Dampfmaschinen und für eine in grossem Maassstabe ausgeführte Klärung desselben (durch Filtration) kann man folgende Durchschnittszahlen annehmen: 1) Einen Kubikmeter Wasser 50 Meter hoch zu heben, kostet 1 Centime, und die Zunahme der Höhe steigert diesen Preis nur unbedeutend; 2) bei mehreren grösseren Wasserleitungen

kömmt der Kubikmeter künstlich filtrirtes Wasser nur auf <sup>8</sup>/<sub>10</sub> Centinie zu stehen, wobei alle jährlichen Ausgaben für Arbeitslohn, Erneuerung der Filtrirschichten, Hebung des Wassers über die Filter, sowie die Interessen von den für die Beschaffung der Apparate aufgewendeten Summen eingerechnet sind. — Bei der von dem Verf. zu Lyon eingerichteten natürlichen Filtration kostet der Kubikmeter <sup>7</sup>/<sub>10</sub> Centime. Diese Preise sind im Vergleiche zu den früheren so mässig, dass man daraus schliessen darf, bei zukünftigen Wasserleitungen werde man, namentlich für sehr volkreiche Städte, nicht die Quellen ableiten, sondern filtrirtes und mit Hilfe von Maschinen gehobenes Flusswasser benutzen.

In einer grossen Stadt muss man, um dem öffentlichen und Privatverbrauche zu genügen, das heisst, um den Bedarf für die Springhrunnen, das Begiessen der öffentlichen Anlagen und Plätze, das Spülen der Strassen und unterirdischen Abzugskanäle, den Consum der Fabriken und Gewerbe etc. vollständig zu decken, auf den Kopf täglich 200 Liter Wasser rechnen. Es ist aber fast immer unmöglich, Quellen mit einer so bedeutenden und namentlich zur fortwährenden Befriedigung aller dieser Bedürfnisse unveränderlich bleibenden Wassermenge zu finden, während dagegen durch die Filtration und Rebung des Flusswassers unbegrenzt grosse Wassermengen gewonnen werden Das einzige Mittel, für eine grosse Stadt das Quellwasser auf eine rationelle Weise zu verwenden, würde nach der Ansicht des Verf. darin bestehen, dass man dasselbe nur für den häuslichen Bedarf verwendet und für die Ableitung und Vertbeilung desselben eine besondere Kanal - und Röhrenleitung herstellt, wobei man dann die für jeden Kopf täglich nothwendige Wassermenge auf 20 Liter beschränkt, während man alles Wasser zu grösserem Verbrauche dem Flusse ent-Die Aufgabe würde auf diese Weise mit dem geringsten Geldaufwande vollständig gelöst werden. Wendet man diese Grundsätze auf die Stadt Paris mit einer Bevölkerung von zwei Millionen an, so findet man: 1) dass 40,000 Kubikmeter Quellwasser täglich hinreichend wären, und 2) dass ausserdem 300,000 Kubikmeter Seinewasser geschöpft werden sollten. Rechnet man diese Wassermengen zu jenen, welche durch die bereits vorhandenen Mittel zur Versorgung mit Wasser (Ourcq, artesische Brunnen etc.) beschafft werden, so ergiebt sich eine Totalsumme von 470,000 Kubikm., die nicht zu bedeutend erscheint. Das Heben und Klären der 300,000 Kubikm. Seinewasser würde sich oberhalb Paris unter so günstigen Umständen in Beziehung auf Anlagekosten, Brennstoffaufwand und Arbeitslohn bewirken lassen, dass der Kubikmeter Flusswasser, wenn man nicht das natürliche Filtrationssystem von Lyon und Toulouse, sondern das eben erwähnte künstliche anwendet, — nicht mehr als 21/2 Centimes

kosten würde. Dieser Gestehungspreis könnte sogar noch vermindert werden, wenn man sich zum Heben eines Theiles des Wassers hydraulischer Motoren bedienen wollte. Diese Zahlen sind Erfahrungsresultate, welche sich in Lyon und anderen Städten ergeben haben. An ersterem Orte beträgt der Gestehungspreis für einen Kubikmeter filtrirtes und 50 Meter hoch gehobenes Flusswasser mit Hinzurechnung der Kosten für die Anlage der Werkstätten, den Ankauf der Maschinen, Filter etc. wirklich nur 2½ Centimes, während sich für das Quellwasser, das man herbeileiten wollte, dieser Gestehungspreis auf 5 Centimes erhöht haben würde, und dabei wären die Quellen nicht einmal so ergiebig gewesen, dass sie die Hälfte des nöthigen Wassers geliefert hätten.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich: 1) dass der ganze Wasserbedarf der grossen Hauptstädte nicht einzig und allein durch die Quellen gedeckt werden kann, und dass es daher, wie schon oben erwähnt wurde, vortheilhaft ist, wenn Quellwasser überhaupt aufgefangen werden soll, dasselbe nur zum häuslichen Bedarf zu verwenden und hierzu dann besondere Kanäle und Röhrenleitungen anzulegen; 2) dass durch eine rationelle Anwendung von Maschinen und eines, je nach den obwaltenden Verhältnissen entweder natürlichen oder künstlichen Filtrationssystemes des Flusswassers, die Mittel zur Beschaffung eines unerschöpflichen Wasservorrathes für die Leitungen geboten sind, so dass allen Bedürfnissen auf eine ökonomische Weise genügt werden kann: 3) dass das Emporheben und künstliche Filtriren des Flusswassers sich jetzt in grossartigem Maassstabe auf ökonomische Weise bewerkstelligen lässt, während das Ableiten von Quellen nur die Wiederholung eines Verfahrens ist, welches man im Anfange der Civilisation anwendete und welches immer die nachtheilige Folge hat, dass anderen, des Wassers ebenso bedürftigen Gegenden dasselbe entzogen wird; desshalb erscheint es zweckmässig, das Ableiten der Quellen möglichst zu beschränken; 4) dass die künstliche Filtration des Flusswassers bei den Mitteln, welche die Praxis jetzt besitzt, fast ebenso vortheilhaft ist, wie die natürliche, während erstere noch den Vortheil bietet, die Wassermenge leicht vergrössern und jederzeit dem Bedürfniss anpassen zu können.

Die "Allgemeine Bauzeitung" 1) beschreibt die Wasserfiltration nach der Methode der Grand-Junction-Company in London. Das Themsewasser wird 8,0 Meter hoch über sein Niveau durch Maschinen in die Filter von Kew gehoben. Die Brücke dieses Ortes liegt 20 Kilometer oberhalb der Blackfriarsbrücke, dem Centralpunkte von London. Die Filterbassins haben einen sehr grossen Flächenraum, und es kann

<sup>1)</sup> Försters allgem. Bauzeitung 1863 p. 9.

ein jedes derselben wie ein Hafen der Schifffahrtskanäle betracht et Die Entfernung von den Filtern bis zu den Reservoirs beträgt 7 Kilometer. Die Filter bestehen aus einer 0.90 Met. dickers Schicht feinen Meersandes, einer 0,15 Met. starken Schicht mit groberm Sande, einer 0,15 Met. starken Schicht feinen Kieses, einer 0.15 Met. starken Schicht groben Kieses, einem 0.36 Met. starken Drain aus starken einzeln stehenden und mit dicken Schieferplatten bedeckten Ziegel, einer 0,24 Met. starken Schicht Beton, einer 0,30 Met. starken Schicht gestampften Thons über dem natürlichen Boden. einer Schicht Ziegel in Cementmörtel ohne Anwurf, einer gusseisernen Röhre zum Entweichen der Luft und aus dem Damme. Die Drains liegen in Abständen von 9,0 Met. von Axe zu Axe aus einander, und der Raum zwischen denselben ist mit trockenen Steinen ausgefüllt. deren Dicke die Höhe des Drains ist. Ein Sammelkanal in der Form eines gemauerten Aquädukts von 0,9 Met. und 1,0 Met. unterm Schluss nimmt alles Wasser auf, das ihm von den Drains zugeführt wird, um es zu den Hebemaschinen zu leiten. Der Niederschlag vom Filtriren bleibt an der Oberfläche des Filters liegen und dringt kaum 0,02 Met. tief in den Sand. Die verunreinigten Theile werden weggenommen. indem man die Oberfläche mit einer hölzernen Schlammkrücke abzieht. In dieser unaufhörlichen Reinigung und in dem Ersatz des weggenommenen Sandes besteht beinahe ganz die Arbeit bei der Unterhaltung des Filters, und man berechnet die Kosten dafür mit 0,0027 Franc im Durchschnitt per Kubikmeter filtrirten Wassers. Die Ergiebigkeit des Filters richtet sich nach der Druckhöhe, der Beschuffenheit des Sandes, dem Zustande des Flusswassers etc.; man berechnet sie im Durchschnitt mit 0,045 Liter per Sekunde und Quadratmeter. Construktion der Reservoirs ist eben so einfach wie die der Filter; man hat den kostspieligen Bau von Umfassungsmauern grosser Stärke vermieden, indem man den Erdwänden eine 1 1/o füssige Böschung gab und den Damm mit derselben inneren Böschung und einer zweifüssigen äusseren Böschung anlegte. Es beschränkt sich auf diese Weise die ganze Rolle der Bekleidung auf die Verhinderung von Durchsickerungen. zu welchem Behuf die Thonschicht mit hochkantig in Cementmörtel gesetzten Ziegeln bedeckt ist. Die Gewölbe, womit die Reservoirs bedeckt sind, wurden in parallelen Linien angeordnet; die Breite einer jeden Abtheilung beträgt 2,0 Met. bis 3,0 Met., und die Form ist ein mehr oder minder gedrückter Bogen. Die Anfänger ruhen auf gusseisernen Balken, die von leichten eisernen Säulen getragen werden; die Gewölbe bestehen aus zwei Schichten flach gelegter Ziegel in Cementmörtel und sind mit Erde und darüber gelegtem Rasen überdeckt.

E. Koch 1) (in Berlin) giebt in seiner Beschreibung der Civilbau- und Bauvorrichtungen auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der Anlagen zur Wasserversorgung grosser Städte, namentlich der Stadt Paris. Angaben über den Wasserverbrauch in grossen Städten bringt das Bayerische Kunstund Gewerbeblatt 2).

Herpin<sup>3</sup>) berichtet über einen von Bazet erfundenen Apparat zur Darstellung gashaltiger Wässer, Neogazogène genannt, mittelst dessen im Kleinen Sauerwasser u. dergl. dargestellt werden kann.

E. Wagner<sup>4</sup>) reinigt das kalkhaltige Wasser (für die Seifenpassagen der Zeugdruckereien) dadurch, dass er den doppelt-kohlensauren Kalk durch Kalkwasser fällt. Er konnte so eine Ersparniss von 30 Proc. Seife erzielen, was beweisst, dass die Seife sich ohne merklichen Verlust in Wasser löst, welches neutralen kohlensauren Kalk suspendirt enthält<sup>5</sup>).

Cavonicat<sup>6</sup>) beschreibt einen Filtrirapparat für Wasser, in welchem das Wasser zuerst durch Holzkohle, dann durch einen Filtrircylinder läuft, welcher mit Schwämmen angefüllt ist.

Wood<sup>7</sup>) wendet zur Härtebestimmung des Wassers<sup>8</sup>) anstatt der sonst üblichen Nationseife Kaliseife an, weil letztere beim Erkalten der Flüssigkeit sich nicht abscheide, wie es zuweilen bei der Nationseife der Fall sei. Er stellt die Kaliseife durch Mischen von 150 Th. Bleipflaster und 40 Th. trocknen kohlensauren Kalis, Extrahiren mit Alkohol und Abdampfen des alkoholischen Auszuges dar.

R. Kersting<sup>9</sup>) (in Riga) hat ausgedehnte Versuche angestellt zur Beantwortung der Frage, ob in Riga die Anwendung von Bleiröhren für die Wasserleitung im Innern der Wohnhäuser der Gesundheit nachtheilig sein würde. Er bestimmte die

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Industrieausstellung zu London 1862; Berlin 1863; Bd. I p. 201.

<sup>2)</sup> Nach den Nouvelles Annales de la Construction 1861 im Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 201.

<sup>3)</sup> Bulletin de la société d'encouragement, 1862 Oct. p. 599; Dingl. Journ. CLXVII p. 432; Polyt. Centralbl. 1863 p. 324.

<sup>4)</sup> E. Wagner, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1863 p. 272; Dingl. Journ. CLXIX p. 225; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1390.

<sup>5)</sup> Das nämliche Reinigungsmittel ist bereits von E. Brescius u. von Lelong-Buret (Jahresbericht 1862 p. 539) angewendet worden.

<sup>6)</sup> Cavonicat, Génie industriel, 1863 p. 268; Polyt. Centralbl. 1864 p. 259.

<sup>7)</sup> Wood, Pharm. Journ. IV p. 386; Répert. de chim. appl. 1863 p. 159.

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1862 p. 540.

<sup>9)</sup> R. Kersting, Dingl. Journ. CLXIX p. 183-199.

Grösse des Bleigehaltes, sucht dann die Frage zu beantworten, ob der Genuss eines derartigen bleihaltigen Wassers schädlich sei und giebt endlich eine Zusammenstellung der Vorschläge zur Vermeidung des Bleigehaltes in Wassern, welche durch Bleiröhren fliessen (Inkrustation mit Schwefelblei nach Schwarz, Fällen mit Eisen nach Metlock, Filtration durch Kohle).

Die von H. Schwarz<sup>1</sup>) entdeckte Präparirung der Bleiröhren, so dass dieselben an Wasser nichts abgeben 2), besteht darin. dass er die innere Fläche der Röhren in unlösliches Schwefelblei umwandelt. Zu dem Ende lässt er eine concentrirte und heisse Lösung von Schwefelnatrium 10 bis 15 Minuten lang auf das Blei einwirken. Das Nähere bei dem polytechnischen Bureau von H. Schwarz in C. Reichelt 3) hat umfassende Versuche angestellt über das Verhalten von Zinn und Blei (und Legirungen dieser Metalle) zu Kochsalz. Die fleissige Arbeit, die leider keinen Auszug gestattet, bildet einen schätzbaren Beitrag zur Technologie des Wassers und der Nahrungsmittel und verdient namentlich auch in sanitätspolizeilicher Hinsicht Beachtung, da Gefässe von bleihaltigem Zinn sehr häufig zur Aufbewahrung von Kochsalz und gesalzenen Speisen dienen. Dasselbe gilt von einer Arbeit J. Lermer's über die Widerstandsfähigkeit des Bleies (und seiner Legirung mit Zinn) gegen den Dampfstrom 4).

G. Russell<sup>5</sup>) beschreibt die Darstellung lufthaltigen destillirten Wassers zum Gebrauch als Getränk auf Schiffen. Das Verfahren besteht darin, dass der Verf. einen aus Dampf und Luft gemischten Strom durch das Kühlrohr gehen lässt, wo während der Condensation die nöthige Luft aufgelöst wird. Normandy<sup>6</sup>) beschäftigt sich mit dem nämlichen Gegenstande. Um aus dem Meerwasser süsses, mit Luft imprägnirtes Wasser zu bereiten, muss aus dem Destillat der widerwärtige und empyreumatische Geruch entfernt und durch Zuführung von Luft und Kohlensäure der fade Geschmack beseitigt werden. Der Verf. suchte diese Aufgabe durch Construktion eines Apparates zu lösen, welcher ohne Zuziehung von Maschinenkräften

<sup>1)</sup> Practic. Mechanic's Journ. 1863, Nov. p. 120; Dingl. Journ. CLXXI p. 77; Polyt. Centralbl. 1864 p. 343; Répert. de chim. appl. 1863 p. 384.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 540.

<sup>3)</sup> C. Reichelt, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 663-689.

<sup>4)</sup> Lermer, Dingl. Journ. CLXVII p. 348.

<sup>5)</sup> G. Russell, Civil Engineer and Architect's Journal, March 1863 p. 71; Dingl. Journ. CLXVIII p. 423.

<sup>6)</sup> Normandy, Technologiste, 1863 Juillet p 523; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1286.

und bei möglichster Raum- und Brennmaterialersparniss constant wirkt und überall in Thätigkeit gesetzt werden kann. Er leitet Wasserdampf aus einem Dampfapparat in einen eigenthümlich construirten Condensationsapparat, wo die Dämpfe durch Meerwasser abgekühlt werden; der dabei aus letzterem entwickelte Dampf wird in dem Condensationsgefäss wieder mit verdichtet und vermehrt dadurch die Menge des Destillats. Die aus dem Condensationswasser entweichende Luft und Kohlensäure werden von dem Destillat absorbirt; sie reichen vollständig aus, um das Wasser damit zu sättigen. Der unangenehme Geruch wird durch eine Filtration durch Holzkohle weggenommen.

Kesselstein 1). In Steiermark 2) hat man mit vielem Erfolge Bergseife, welche in dort vorkommenden Schieferthonschichten eingebettet ist, gegen den Kesselstein angewendet. Ueber Apparate, welche die Bildung des Kesselsteins verhüten sollen, hat Bender 3) Mittheilung gemacht. Sauerwein 4) fand ein gegen die Bildung des Kesselsteines angepriesenes Mittel aus 86 Proc. Chlorbarium und 14 Proc. Kohle bestehend. O. Beylich 3) bespricht die Gefahren der Kesselsteinbildung für das Leckwerden der Dampfkessel.

Das Poudre algérienne, welches gegenwärtig als Kesselsteinverhinderungsmittel zum Verkauf ausgeboten wird, ist nach Haas<sup>6</sup>) künstlicher schwefelsaurer Baryt.

Desinfektion. Alex. Müller<sup>7</sup>) stellte zahlreiche Versuche an über die Desinfektion des Harnes. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, sei bemerkt, dass die Carbolsäure sich als eines der besten Conservationsmittel bewährt hat. Le Voir<sup>8</sup>) (in Leyden) liefert ebenfalls Beiträge zur Desinfektion und sagt, dass man ohne Dampfkessel mit einer Bedeckung von stets benetztem Gewebe jeden üblen Geruch wegnehmen kann. Faulende thierische Abfälle lassen sich auch mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, worin feines Knochenkohlepulver aufgerührt ist, geruchlos machen. Demar-

2) Dingl. Journ. CLXX p. 233.

5) O. Beylich, Bayer. Kunst- u Gewerbebl. 1863 p. 340.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1858 p. 225; 1859 p. 233; 1860 p. 251; 1861 p. 264; 1862 p. 538.

<sup>3)</sup> Bender, Dingl. Journ. CLXIX p. 103; Polyt. Centralbl. 1863 p. 846.

<sup>4)</sup> Sauerwein, Monatsblatt des hannov. Gewerbevereins, 1862 Dec. p. 92; Dingl. Journ. CLXVII p. 464.

<sup>6)</sup> Haas, Württemberg, Gewerbebl. 1863 Nr. 31; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1308.

<sup>7)</sup> Alex. Müller, Journ. für prakt. Chemie LXXXVIII p. 211-227.

8) Le Voir, Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 147; Dingl. Journ. CLXIX p. 160; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 303; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1311.

quai<sup>1</sup>) empfiehlt von neuem das übermangansaure Kali zur A. W. Hofmann<sup>9</sup>) giebt in seinem Berichte über Desinficirung. die chemischen Produkte in London 1862 eine Schilderung der bisher üblichen Desinsektionsmittel (er theilt dieselben ein: a) in fizirende D., welche sich mit schädlichen flüchtigen Produkten der Fäulniss verbinden, wie Chlorzink, Eisenchlorid, Kupfervitriol; b) in antiseptische, welche sich nur durch den Modus operandi von den fixirenden D. unterscheiden: letztere heben die Fäulniss nicht auf, sondern beseitigen nur die Produkte derselben, während die antiseptischen Agentien die Fäulniss mehr oder weniger vollständig aufhalten. teren gehören die Produkte der trockenen Destillation, wie Holzessig, Carbolsäure, Kreosot etc. Mac Dougal u. Comp. 3) in Manchester bereiten eine Mischung von trockenem carbolsauren Kalk mit schwefligsaurer Magnesia behufs der Desinfektion; c) oxydirende D. besitzen einen intermediären Charakter; sie heben nicht wie die antiseptischen D. die Fäulniss auf, auch beseitigen sie nicht die gasförmigen Produkte der Zersetzung, wol aber machen sie dieselben unschädlich; die oxydirenden Desinfektionsagentien sind entweder poröse feste Substanzen, wie die Erde, die Kohle, der Platinschwamm, oder flüchtige Körper, wie schweflige Säure, salpetrige Säure, Chlor, oder Lösungen von Salzen, wie übermangansaures Kali. Der Berichterstatter verbreitet sich schliesslich über die Bereitung und Anwendung der mangan- und übermangansauren Alkalien zu Desinfektionszwecken).

<sup>1)</sup> Demarquai, Compt. rend. LVI p. 853; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1311; Chem. Centralbl. 1863 p. 768.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 104.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 544...

## VI. Gruppe.

# Die Gespinnstfasern.

Flachs, Jute, Hanf, Wolle, Farbstoffe (vegetabilische, animalische und chemische Farbstoffe), Färberei, Zeug-druckerei, Papierfabrikation.

#### Flachs.

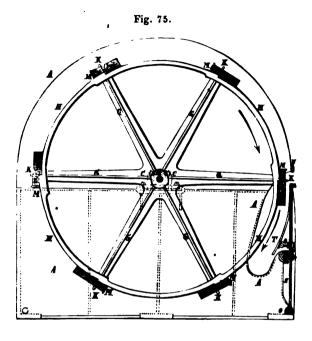
Während die im vorigen Jahresbericht 1) beschriebene Hechelund Schwingmaschine von W. Rowan an einzelnen Mängeln leidet, welche ihrer Einführung hindernd im Wege stehen, hat sich die von Friedländer<sup>2</sup>) (in Breslau) construirte Maschine fast schnell überall Eingang zu verschaffen gewusst. Die neue Schwingmaschine, welche Fig. 75 in ihren Haupttheilen darstellt, ahmt genau die Arbeit der besten belgischen Handschwinge nach und besteht der Breite nach (rechtwinklig zur Abbildung) aus zwei Abtheilungen, von denen die eine zum Vorschwingen, die andere zum Reinschwingen benutzt wird; letztere unterscheidet sich von ersterer nur durch etwas schärfere A bezeichnet das Gestelle der Maschine, welches oben in einen Deckel oder Schutzkasten ausläuft, Bstellt die Welle des grossen Schwingrades dar, C deren Zapfenlager. Zwei gusseiserne Armsysteme G mit der Nabe E und dem Ringe oder Kranze H bilden das Gerippe des Schwingrades, auf dessen Umfang die hölzernen, 14 Zoll breiten Schwingmesser J befestigt sind. Darüber befinden sich ferner sogenannte Schaber K in Form von Fingernageln und zwar je neun Stück, die schräg gestellt sind, damit einer nach dem andern arbeitet. Diese Schaber sollen die innere Seite der Flachsfasern öffnen, überhaupt aber

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 547.

<sup>2)</sup> Friedländer, Monatsblatt des Gewerbevereins für Hannover 1863 Nr. 7 u. 8; Dingl. Journ. CLXX p. 173; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1300 u. 1618; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 395; 1864 p. 53.

Wagner, Jahresber. IX.

die Thätigkeit der bei Bearbeitung des Flachses durch die Menschenhand wichtigen Finger nachahmen. L bezeichnet ein Stück Holz, wel-



ches auf der stumpfen Seite der Schwingmesser sitzt und in welchem die Schaber K befestigt sind. Eine Platte M, welche zum Ersatze der bei der Handarbeit angewendeten Streicher oder Glätter dient, ist eben-Der Schwingstock Z ist beweglich und falls im Holze L befestigt. stellbar angeordnet. Er kann sich nämlich um einen Bolzen O drehen, sowie man durch Schrauben P eine Stellung zu erzeugen im Stande ist, welche die erforderliche Entfernung von den Schlägern J. den Schabern K und den Platten M herstellt. Ferner ist T ein ebenfalls durch Schrauben Q stellbares Blech, um die Enden der Flachsfasern mehr oder weniger zu bearbeiten. Sind die Enden hart, so wird das Blech T vorgestellt, dagegen stellt man es zurück, wenn sie weich sind, um sie zu schonen. Endlich bezeichnet U eine am Gestelle A befestigte Platte, durch welche man die Hand des Arbeiters schützen will. Die Leistung soll die der besten Maschinen und der besten belgischen Handarbeit büertreffen, und namentlich die Enden sollen äusserst schonend bearbeitet werden, so dass nachtheilige Beschädigungen in keiner Weise vorkommen. Angegeben wird speciell, dass die Schwingmaschine in zwölfstündiger Arbeitszeit 150 bis 200 Pfund fertigen Flachs liefert, beim Nachschwingen von Flächsen 200 bis 400 Pfund in derselben Zeit.

Später hat Friedländer1) auch eine sehr zu empfehlende Maschine construirt, deren Aufgabe es ist. Heede oder Werg zu Es ist bekanntlich eine wichtige und zur Zeit noch schwingen. nicht in ganz zufriedenstellender Weise gelöste Aufgabe, Werg oder Heede (für die Vorbereitung zur Maschinenspinnerei) von der Schäbe zu reinigen und dabei zugleich die spinnbaren Fasern theilweise durch Hecheln zu verfeinern und in gewissem Grade parallel zu ordnen. Friedländer'sche Maschine scheint diese Aufgabe zu lösen. selbe gleicht einer Getreide-Dreschmaschine mit darunter angebrachtem Eine Trommel (mit horizontaler Welle) von 22 Zoll Strobschüttler. Durchmesser und von 42 Zoll Länge ist mit Sieben, festen Schlagleisten, aus zusammengenieteten eckigen Eisenstäben und ausserdem mit vierzehn beweglichen Schlägern versehen, die symmetrisch im Umfange vertheilt sind und macht beim Arbeiten durchschnittlich etwas über 600 Umläufe per Minute. Auf 2/3 ihres Umfanges wird diese Trommel (ähnlich wie bei den Dreschmaschinen) von einem Mantel umgeben, der mit unbeweglichen Gegenschlägern und dazwischen angebrachten Hecheln ausgestattet ist. Da der Abstand zwischen der Trommel und den Theilen, womit nach innen der umgebende Mantel besetzt ist, nur sehr gering ist, so entsteht durch das Umlaufen der Trommel und durch das Radialstellen der beweglichen Schläger ein Reiben, Schlagen und Kämmen (Hecheln), wodurch das Werg (Heede) ganz vortrefflich gereinigt wird und seine Fasern zugleich eine parallele Lage annehmen. Das durch die Trommel gegangene Werg fällt nach einander auf zwei schräge unter einander liegende Systeme von Schüttlern (deren Kurbelwellen 225 Umdrehungen per Minute machen), welche ausklopfen, die Brechannen und das kurze Werg fallen, jedoch das lange Werg auf die Siebe gehen lassen, durch deren rüttelnde Bewegung die Brechannen vollends entfernt werden. Letztgedachte Siebe unterscheiden sich von den sonst üblichen Sieben dadurch, dass sie aus der Länge nach gespannten und parallelen Drähten bestehen, die man wie Violin-Saiten durch kleine Wirbel entsprechend straff anspannen kann.

A. W. Newton2) liess sich eine Flachsbrech- und Schwing-

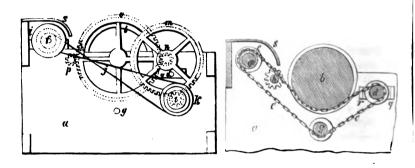
<sup>1)</sup> Monatsblatt des Gewerbevereins für Hannover 1863 p. 68; Dingl. Journ. CLXXI p. 395; Württemberg. Gewerbebl. 1864 p. 84.

A. W. Newton, London Journ. 1863, January p. 24; Polyt. Centralbl. 1863 p. 371.

maschine (für England) patentiren. Der Patentträger sucht das Brechen der Holztheile der Flachsstengel durch Nachahmung einer Handbewegung zu erreichen, vermöge welcher die zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände scharf gefassten und hin und her bewegten Flachsstengel in gebrochenen Zustand übergehen und schliesslich nur weiche und unbeschädigte Fasern zurücklassen. Fig. 76 zeigt die Seitenansicht und Fig. 77 einen verticalen Längendurchschnitt. a ist das Gestell der Maschine, b eine grosse horizontale Walze mit

Fig. 76.

Fig. 77.



einer Anzahl in den Umfang eingeschnittener Spuren, in deren jeder eine endlose Kette cc sich bewegt. Diese Ketten gehen um eine kleine, ebenfalls mit Spuren versehene Walze d hinter der grossen Walze b und um eine Anzahl kleiner Spurwalzen e vor derselben. Die Spurwalzen e sitzen auf einer Excentricwelle f, welche in Fig. 78 besonders

Fig. 78.



dargestellt ist. Die Welle f trägt vier Excentrics mit gleichen Excentricitäten, aber verschiedenen Stellungen gegen die Axe, und auf jedem Excentric befinden sich zwei Spurwalzen e. Hieraus folgt, dass die Spurwalzen nur paarweise zusammen arbeiten, die einzelnen Paare aber zu verschiedenen Zeiten zum Angriff kommen. Die Welle f liegt höher, als die Axe der Hauptwalze b, und befindet sich an dem Ende der Maschine, bei welchem die Speisung erfolgt; die Axe der kleinen Spurwalze d dagegen liegt tiefer, als die Axe der Hauptwalze b und befindet sich am entgegengesetzten Ende der Maschine. Die Ketten c legen sich nun mit ihrem oberen Strange bei ihrem Uebergange von den Walzen e nach der Walze d in die Spuren der Hauptwalze b ein,

während ihr unterer Strang unter einer Leitrolle g, die unter der Haupt-

walze b liegt, weggeführt ist. Zwischen den Walzen e und der Hauptwalze b liegt die ebenfalls mit Spuren versehene Speisewalze h, deren zwischen den Spuren vorspringende Ränder so hoch sind, dass sie die in die Spuren eingreifende Kette überragen. Die zwischen den Spuren vorspringenden Ränder sind verzahnt, und zwar sowol an der Speisewalze, als an der Hauptwalze b, der Art, dass die Verzahnungen in einander eingreifen. Die Excentricwelle f, welche zugleich Triebwelle ist, überträgt ihre Bewegung durch Stufenscheiben i auf einen anderen Satz Stufenscheiben k, welcher auf einem kurzen Bolzen steckt. Durch die Vorgelege Im und no wird die Bewegung auf die Welle der Hauptwalze b fortgepflanzt. Das Rad o treibt durch seinen Eingriff in das Rad p die Speisewalze h. Die Uebersetzungsverhältnisse in den Zahnrädern sind so gewählt, dass die Hauptwalze und die Speisewalze mit gleichen Umfangsgeschwindigkeiten sich drehen; die Stufenscheiben dienen nur dazu, die Wirkung der Ketten der Bewegung der Hauptwalze anzupassen. Die Axen der kleinen Spurwalze d liegen in verschiebbaren Futtern q, auf welche Federn aus Kautschuk oder aus irgend einem anderen Material wirken. Durch die Spannung dieser Federn wird die kleine Walze von der Hauptwalze zurück gezogen; die Ketten werden folglich angespannt und gegen die Hauptwalze angedrückt, wenn die Excentrics, auf denen die Spurwalzen e sitzen, mit ihrem grösseren Halbmesser der Hauptwalze entgegengesetzt sind. Statt an der Walze d kann die Spannung der Ketten auch an der Walze q, und zwar durch dasselbe Mittel, hervorgebracht werden. Der Flachs wird auf den Speisetisch s, der über den Spurwalzen e sich befindet, aufgelegt; ein Arbeiter nimmt ihn hier weg und legt ihn quer über die Ketten, die ihn zunachst den Zähnen der Speisewalze übergeben und dann der Hauptwalze zuführen. Vermöge der Spannung der Ketten wird der Flachs in die Spuren eingedrückt und gebrochen. Wo die Kette die Hauptwalze verlässt, folgt der Flachs der ersteren und wird dann oberhalb der Spurwalzen d fort und aus der Maschine geführt. Der holzige Theil des Flachses wird nicht nur in kurze Stücke zerbrochen, sondern auch einer würgelnden Bewegung ausgesetzt, durch welche die abgebrochenen Holztheile und der Kleber ohne Beschädigung der Fasern von den letzteren abgesondert werden. die Drehung der Excentricwelle werden die Ketten paarweise angespannt und gegen den Flachs angedrückt; die Ketten ihrerseits pressen den Flachs in die Spuren der Hauptwalze und biegen ihn dabei über die zwischen den Spuren vorstehenden, verzahnten Ränder, während sie zugleich wegen ihrer verschiedenen Spannung ein Gleiten annehmen und ihn reiben.

C. Mertens 1) (zu Gheel in Belgien) liess sich eine Flachsschwingmaschine (für England) patentiren. Bei ihr wird der auf einer gewöhnlichen Brechmaschine gebrochene Flachs in Zangen eingespannt, welche mit Hulfe endloser Ketten quer über die Schwingmaschine herüber geführt werden. Der wesentliche Theil der Maschine besteht aus zwei horizontal neben einander liegenden Wellen, an deren jeder vier krumme Schaufeln so angesetzt sind, dass eine Schaufel der einen Welle in den Zwischenraum zwischen zwei Schaufeln der anderen Welle eingreift. Denkt man sich nach der Verticalebene, welche parallel zu den Wellen in der Mitte zwischen denselben liegt, gerade Linien unter 450 aufwärts getragen, so ist hierdurch der Punkt bestimmt, in welchem die Enden zweier Schaufeln bis nahe zur Berührung zusammentreffen und den in den Zangen befestigten, frei niederhängenden Flachs fassen. Indem die Schaufeln sich nach innen fortdrehen. ziehen sie die Flachsfasern zwischen sich durch und vollführen dabei die Operation des Schwingens. Da die Zangen etwa 10 Sekunden brauchen, um die Breite der Maschine zu durchlaufen, die Wellen aber in der Minute 150 Umdrehungen machen, so folgt hieraus, dass auf jede Flachsfaser 25 Umdrehungen kommen, bei vier Schaufeln also jede Faser 100 Mal dieser Behandlung ausgesetzt wird. Die Enden der Schaufeln bestehen aus Holzleisten mit abgerundeten Kanten, die an der Eintrittsseite stumpf sind, nach dem Austritte zu aber immer schärfer werden und schliesslich mit einem Blechbeschlag versehen sind. Dies bewirkt, dass der Angriff anfänglich mild ist, später aber immer kräftiger wird. An der Austrittsstelle befindet sich ein kleiner Ventilator. So sinnreich die Construktion dieser Maschine ist, so lässt sich doch nicht verkennen, dass das gewonnene Produkt nicht so schäbefrei war, als das Produkt der Rowan'schen Maschine.

Lefebure<sup>2</sup>) hat ein neues Röstverfahren des Flachses ausfindig gemacht, welches im Wesentlichen auf eine Behandlung der Faser mit heissen alkalischen Flüssigkeiten hinausläuft. Das Nähere darüber ist nicht bekannt. Auch sind die Ansichten über den Werth des neuen Verfahrens sehr getheilt.

J. G. Marshall 3) (in Lords) liess sich eine neue Methode

2) Verhandl, des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1862 p. 319; 1863 p. 90; Dingl. Journ. CLXVIII p. 357; CLXIX p. 382; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 420.

<sup>1)</sup> C. Mertens, London Journ. 1863 July p. 15; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1339. (Vergl. auch Th. Böttcher's Beschreibung der obigen Maschine im Amtl. Bericht über die Ausstellung in London 1862; Berlin 1863 Bd. II p. 235.)

<sup>3)</sup> J. G. Marshall, London Journ. 1863 July p. 7; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1337; Dingl. Journ. CLXX p. 266; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 453.

der Flachsbereitung (für England) patentiren, deren Gegenstand die Gewinnung des Fasermaterials aus Flachs, Hanf oder ähnlichen Pflanzen ohne Anwendung des Schwing- und Hechelprocesses, selbst in der Regel auch mit Umgehung des Röstens ist. stroh wird nach diesem Verfahren ein bis zwei Stunden in einer heissen oder kalten alkalischen Lösung eingetaucht erhalten und darauf in Seifenwasser mit einem Ueberschuss von Alkali gekocht. Dann werden die Fasern zur Neutralisirung des Alkalis in einer schwach sauren Lösung ausgewaschen, darauf mit reinem Wasser gespült und endlich ge-Nachdem durch dieses Verfahren der Klebstoff hinreichend erweicht worden ist, lässt man die Fasern durch eine gewöhnliche Walzenbrechmaschine gehen, in welcher der holzige Kern insoweit gebrochen wird, dass er bei dem hierauf folgenden Krempelprocess von dem feinen Fasermaterial leicht sich ablöst. Statt einer besonderen Brechmaschine sich zu bedienen, kann man auch die Brechwalzen an der Zuführungsseite der Krempel anbringen, so dass beide Operationen. das Brechen und das Krempeln, auf einer und derselben Maschine vorgenommen werden. Da das Schwingen und Hecheln hierbei ganz in Wegfall kommt und die Fasern nach dem Durchgang durch die Brechmaschine nur gekrempelt werden, so kann man den beschriebenen vorbereitenden chemischen Process viel weiter treiben, als wenn die Fasern jenen Operationen unterworfen werden sollen, und diese verlängerte Einwirkung der Chemikalien bringt es mit sich, dass man sehr feine Fasern gewinnt. Durch das Krempeln werden die Fasern vollständig vom Holze befreit, so dass sie hierauf unmittelbar versponnen werden Das auf diese Weise erhaltene Leinengarn kann ebensowol zu rein leinenen, als zu halbleinenen Stoffen verwendet werden.

· Alcan<sup>1</sup>) giebt in dem französischen Ausstellungsberichte ausführliche Notizen über den heutigen Stand der Verarbeitung der Jute (von Corchorus olitorius und C. capsularis)<sup>2</sup>).

#### Wolle.

H. Grothe<sup>3</sup>) hat in einer Arbeit "Beiträge zur Kenntniss der Wolle" den Schwefelgehalt der Schafwolle von

<sup>1)</sup> Auszug aus den Rapports des membres de la section française du jury international sur l'ensemble de l'Exposition universelle de 1862 im Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 397.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 464.

<sup>3)</sup> H. Grothe, Journ. für prakt. Chemie LXXXIX p. 420-428; Dingl. Journ. CLXX p. 384; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 163; Polyt. Centralbl. 1862 p. 276; Chem. Centralbl. 1864 p. 159.

neuem bestimmt und dabei die früheren Angaben von E. v. Bibra, Chevreul und Mulder einer Prüfung unterzogen. Er stellte sich mehrere Fragen, deren erste: Ist es möglich, die Wolle vollständig zu entschwefeln ohne Vernichtung ihrer Struktur? Die Antwort lautet verneinend. Durch ätzende Alkalien liess sich aber aller Schwefel entfernen, wobei jedoch die Faser zerstört wird. Bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes der Wollsorten erhielt der Verf. nachstehende Resultate:

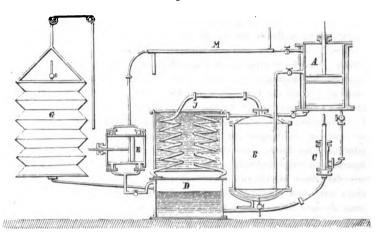
ale:						
Wollsorte.	Untersuchung.				Bezugsort.	
	1.	2.	3.		•	
Haidschnucke	3,2	3,4	3,0	•	Salzwedel	
Engl. Wolle 30r CC.	2,3	2,4	2,0		Bradford	
" " 30r X.	2,5	2,5	2,4		,,	
Alpaka, weiss	3,1	2,6	2,8		Leipzig	
Vicunna	1,9	1,3	1,7		Berlin	
Streichwolle 6 Stck.	2,7	2,4	2,5		Montjoie	
" 10 Stck.	1,9	2,1	2,0		Berlin	
Kamuwolle FF	1,6	1,8	1,8		Berlin	

Eine zweite Frage war: Ist die Annahme von Chevreul richtig, dass der Schwefel in einem dem eigenthümlichen Hornkörper der Wollfaser beigemengten Körper enthalten ist? Der Verf. spricht sich dahin aus. dass zwar einerseits Schwefel im Hornkörper enthalten sei. die Leichtigkeit aber, mit der ein Theil Schwefel der Wolle entzogen werde, deute darauf hin, dass die Wolle eine andere, dem Hornkörper beigemente schwefelhaltige Substanz enthalte. Er glaubt, diese Substanz sei der Farbstoff des Wollhaares, diese Ansicht stützt er zum Theil darauf, dass die Wolle beim Bleichen Schwefel aufnehme (F. Leuchs und Weber behaupten, das Bleichen der Wolle mit schwefliger Säure beruhe darauf, dass der Wollfarbstoff mit der schwefligen Säure farblose Verbindungen eingehe); die Schwefelzunahme in gebleichter Streich- und Kammwolle betrage 0,5 bis 0,82 Proc. Dieser Schwefel hänge aber lose an und scheine leicht Schwefelsäure zu bilden. Der Schwefelgehalt der Wolle gehe bei dem Beizen theilweise in die Beizflüssigkeit, werde mithin derselben auch durch andere als schwache Alkalien leicht entzogen. Verf. ist der Ansicht, die Wirksamkeit der Beize beruhe zum Theil auf der Entfernung des für den Färbeprocess nachtheiligen Schwefels. - Bollev 1) bemerkt zu letzterer Behauptung, dass er sich die Beize wegen Schwefelentzuges aus der Wolle nicht wirksam denken könne, da ja die schwefelreichsten organischen Körper, z. B. Eiweiss, Farbstoffe, auf sich niederschlügen; weshalb sollte der Schwefelgehalt der Wolle die Aufnahme der Farbstoffe verhindern?

<sup>1)</sup> Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 163.

A. Payen 1) beschreibt Moison's Verfahren des Entfettens und Enttheerens der Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff (vergl. Lunge's Apparat zum nämlichen Zwecke, d. Jahresbericht p. 555). Wir geben in Folgendem das Wesentliche des zum Entfetten angewendeten Apparates, der Fig. 79 abgebildet ist. A ist eine gusseiserne Kufe, welche mittelst eines gusseisernen Deckels luftdicht

Fig. 79.



geschlossen werden kann. Sie ist mit einem Mantel von Eisenblech umgeben, welcher zwischen sich und der Kufe rings herum einen Raum von einigen Centimetern frei lässt. Mittelst eines Rohres kann man Dampf in diesen Zwischenraum treiben, um die Kufe zu erwärmen, wenn das Einblasen der warmen Luft auf die Wolle beginnen soll. Der Deckel ist in der Nähe seines Umfangs mit einer kreisförmigen Nut versehen, die mit Blei gefüllt ist. Durch den Druck, welchen man mittelst gegliederter Bolzen auf den eckigen Rand der Kufe ausübt, macht der Bleistreifen die Fuge luftdicht. Einige Centimeter über dem Boden dieser Kufe befindet sich ein durchlöcherter falscher Boden oder ein gusseiserner Rost, auf welchen man die zu entfettende Wolle legt. Eine durchlöcherte gusseiserne Scheibe ist an drei eisernen Stangen befestigt, welche an ihrem oberen Theile mit Schraubengewinde versehen, am unteren Theile aber glatt sind, und deren jede

<sup>1)</sup> A. Payen, Annales du Conservatoire des arts et métiers, III p. 55; Dingl. Journ. CLXX p. 290; Chem. Centralbl. 1864 p. 330.

durch eine auf dem Deckel angebrachte Stopfbüchse geht. Scheibe dient zum Comprimiren der Wolle durch die Gewinde am oberen Ende der Stangen, welche mittelst drei entsprechender Muttern eine wahrhafte Presse bilden. Nachdem die Kufe mit 100 Kilogr. Wolle gefüllt ist, wird diese auf ihr halbes Volum zusammengepresst. Eine Saug- und Druckpumpe C von Gusseisen mit massivem Kolben nimmt nach Belieben durch ihr Saugrohr den Schwefelkohlenstoff aus einem Behälter von Eisenblech // und führt ihn durch ihr Druckrohr unter den durchlöcherten falschen Boden. Ein in der halben Höhe der Kufe angebrachtes Rohr führt die Flüssigkeit, welche nach ihrem Filtriren durch die Wolle mit fetten, theerigen oder harzigen Stoffen beladen ist, in eine Blaze B. Dieses Destillirgefass wird durch Dampf mittelst eines Doppelbodens oder noch besser eines eisernen Schlangenrohres erbitzt. Am Boden der Blase ist ein Hahn angebracht, um die Fette nach der Destillation und dem Einströmenlassen von Wasserdampf abziehen zu können. Ein zweites, aber mit Löchern versehenes und zwischen den Spiralen des ersteren angebrachtes eisernes Schlangenrohr dient um Wasserdampf durch die fetten oder harzigen Stoffe streichen zu lassen, dessen Zweck ist, die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff zu verjagen, bevor man diese Stoffe aus der Blase durch den Hahn am Boden abfliessen lässt. einer (mit sich erneuerndem kalten Wasser gespeisten) Kühlvorrichtung J angebrachte Schlangenrohr L steht mit dem Helm der Blase B in Verbindung und führt den condensirten Schwefelkohlenstoff in den - Behälter D durch das am unteren Theil des Kühlers austretende Rohr-Die Saug- und Druckpumpe E entnimmt durch ihr unteres Rohr die Luft im Schwefelkohlenstoffbehälter I) über der Flüssigkeit und treibt sie durch ihr oberes (mit einer Hülle M versehenes) Rohr in die Auslaugekufe A, auf die in dieser Kufe comprimirte Wolle. Das umhüllte Rohr M umgiebt das Luftrohr concentrisch auf einem Theil seiner Länge; es dient zum Erwärmen der Luft vor ihrem Eintritt in die Kuse A; dieses Einblasen von warmer Lust hat, wie erwähnt, den Zweck, den in der Wollmasse zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoff zu verdrängen und dann zu verdunsten. Lust die Wolle-durchdrungen hat, gelangt sie durch ein vom Boden der Kufe ausgehendes Rohr in die zweite Schlange II des Kühlers und so abgekühlt wieder in den Behälter D, von welchem sie ausging. Ein Gasometer G mit ledernem Blasebalg oder mit Glocke in einer Kufe steht mit dem ganzen Apparat durch ein Rohr in Verbindung, welches im Schwefelkohlenstoffbehälter über dem Flüssigkeitsstand an-In das Rohr zwischen der Kufe A und der Blase B, so wie in die Enden von jeder der Schlangen, welche aus der Kühlvorrichtung ni den Behälter D hinab reichen, wird je ein kurzes Rohrstück von dickem weissen Glase eingeschaltet, damit man den Gang des Apparates besichtigen und leiten könne. Jedes dieser Rohre ist mit einem kleinen Hahn versehen, damit man von der während der Operation ablaufenden Flüssigkeit ein wenig zur Untersuchung abziehen kann. Die Hähne 1) zwischen der Pumpe E und dem Schwefelkohlenstoffbehälter, 2) zwischen der Kufe A und der Schlange H sind Dreiweghähne. Ersterer Dreiweghahn ist dazu bestimmt, nach Belieben Luft ausserhalb des Apparates anzusaugen, um die mit Schwefelkohlenstoffdampf beladene Luft zu verjagen, welche die Kufe nach der Operation erfüllt; der andere Dreiweghahn hat den Zweck, diese verdorbene Luft durch ein besonderes Rohr ausserhalb des Lokals zu leiten, damit sie die Arbeiter nicht belästigt.

Die Operation wird folgendermaassen geleitet: Nachdem man die Wolle so trocken als möglich in die Kufe Agebracht und darin zusammengepresst hat, wird letztere dicht verschlossen; dann setzt man die Pumpe C in Bewegung. Indem der eingetriebene Schwefelkohlenstoff von unten nach oben durch die Wollmasse dringt, bewirkt er nach und nach das Entfetten derselben. Das Eintreiben von Schwefelkohlenstoff wird fortgesetzt, bis die an dem eingeschalteten gläsernen Rohrstück beobachtete Farbe der in das Ueberlaufrohr abziehenden Flüssigkeit anzeigt, dass das Entfetten beendigt ist; zu grösserer Sicherheit kann man einige Tropfen Flüssigkeit durch den unter dem Ueberlaufrohr angebrachten sehr kleinen Hahn ablassen und dieselbe auf einer Glastafel verdunsten lassen, wobei keine Spur von Fett zurück bleiben darf. Nach beendigter Operation des Entfettens ist es von der höchsten Wichtigkeit, den Schwefelkohlenstoff, womit die Wolle getränkt bleibt, auszutreiben und zu sammeln, und zwar ohne die Wollfaser zu benachtheiligen und ihre Nuance (sie mag weiss oder gefärbt sein) zu ändern. Dies lässt sich ohne alle Schwierigkeit mittelst folgender Vorsichtsmaassregeln bewerkstelligen. Sobald die Pumpe zum Eintreiben des Schwefelkohlenstoffs abgestellt und die Hähne geschlossen wurden, setzt man das Gebläse in Thätigkeit, nachdem man die Verbindungshähne geöffnet hat. Die Luft gelangt durch das Rohr M in die Kufe über der Wolle und durchdringt dieselbe. Bei den ersten Kolbenspielen wird der grösste Theil des in der Wolle zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoffs von oben nach unten verdrängt und läuft reichlich durch das Rohr und die in den Schwefelkohlenbehälter mündende Schlange H ab. Das Einblasen wird fortgesetzt, bis sich keine Flüssigkeit in der Schlange mehr verdichtet, wovon man sich durch das am äusseren Ende dieser Schlange angebrachte Glasrohr überzeugt. Die Luft, welche das Gebläse abgiebt, erwärmt sich auf ihrem Wege nach der Kufe mittelst des Umhüllungsrohrs M auf eine Temperatur, welche 70 bis 800 C. nicht überschreiten darf; indem diese Luft durch die Wollmasse dringt, verdunstet sie den Schwefelkohlenstoff, dessen Siedepunkt 480 C. ist, und gelangt, mit flüssigem und dampfförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt, in die Schlange H, worin sich letzterer verdichtet. Von da zieht sie in den Behälter D. um neuerdings von der Pumpe angesaugt zu werden. Das Einblasen dauert beiläufig drei Stunden. Nachdem es seinen Zweck vollständig erfüllt hat, wird die entfettete und vom zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoff befreite Wolle trocken aus der Kufe genommen. Bei dieser Operation erfolgt also das Austreiben des Schwefelkohlenstoffs zuerst durch eine blosse mechanische Verdrängung, hernach durch eine wirkliche Destillation, welche der eingetriebene warme Luftstrom in der Wollmasse veranlasst; diese Luft kühlt sich nach dem Austritt aus der Kufe durch ihre Cirkulation im Apparat ab, um wieder erwärmt in die Kufe zurück zu kehren. Würde man die Lust continuirlich erneuern, so fände ein beträchtlicher Verlust an Schwefelkohlenstoff statt; er wäre proportional der angewendeten Luftmenge auf ihrem Sättigungspunkt bei der Temperatur der Kühlvorrichtung.

Das neue Verfahren gestattet: 1) die getheerte, von den Zeichen der Hämmel herrührende Wolle zu reinigen, welche bisher verloren ging, weil man sie als werthlos betrachtete; 2) die Abfälle vom Kratzen der eingefetteten Wolle auf eine vollständige und ökonomische Weise zu entfetten und die darin enthaltenen Oele zu sammeln. Diese Oele, welche durchschnittlich 32 Proc. vom Gewicht der eingefetteten Wolle ausmachen, verwendet man zur Seifenbereitung, zum Oelen der Häute und Felle in der Sämischgerberei.

H. Grothe und R. Weber<sup>1</sup>) beschäftigten sich mit der mikroskopischen Unterscheidung von Wolle und Seide. Was den Unterschied zwischen Kammwolle und Streichwolle betrifft, so zeigen die Kammwollfasern ein weniger geschupptes Aeussere, als die Streichwolle, und zwar nimmt die Menge der Schuppen und ihre Zergliedertheit zu mit der Anzahl der Kräuselungsbogen der Faser. Während eine Streichwollfaser mittlerer Qualität unter dem Mikroskop ein ganz charakteristisches Bild giebt, durch welches sie sich entschieden von andern Gespinnstfasern heraus erkennen lässt, besonders von der Seidenfaser, erregt schon das mikroskopische Bild eines feinen Mohairhaares, verglichen mit dem Bilde einer Seidenfaser, bedeutende Zweifel bezüglich endgiltiger Unterscheidung. Letztere Bedenken steigen mit der zunehmenden Feinheit des Haares und der abnehmenden Kräuselung desselben. Bei der jetzt vielfach verbreiteten Anwendung feinerer

<sup>1)</sup> H. Grothe u. R. Weber, Illustr. Gewerbezeit. 1863 Nr. 49; Dingl. Journ. CLXXI p. 150; Polyt. Centralbl. 1864 p. 409; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 564.

Wollen und den ausgebildeten Appreturmitteln, die dem Wollhaare einen seidenähnlichen Glanz verleihen, wird es schwerer, mit den bis her üblichen Mitteln diese Wollfasern von Seidenfasern zu unterscheiden, is oft unmöglich, und doch müssen Behörden sichere Mittel zur Entdeckung der betreffenden Fasern besitzen. Als zweckentsprechend und bei einiger Sorgfalt als entscheidend erwies sich folgendes Mittel: Erhitzt man ein Wollhaar über der Alkohol - oder Gasflamme, so beginnt dasselbe sich bei etwa 1300 C. gelb zu färben unter Entwickelung jenes Geruchs nach Schwefelkohlenstoff, Ammoniak etc. fortgesetzter Hitze steigt die Intensität der Färbung auf goldbraun und dunkelbraun. Die Schuppen färben sich viel dunkler als der Zel-Die Seide färbt sich beim Erhitzen ebenfalls gelb und in gewissem Stadium ist die erhitzte Seide von der erhitzten Wolle gar nicht unterscheidbar. Jedoch während die Wolle schon bei 120 bis 1300 anfängt, goldgelb zu werden, erleidet die Seide diese Umänderung erst bei 140 bis 1500. Unterbricht man also die Erhitzung beider Fasern in einem Gefäss, so wird bei 1300 die Wolle durch ihre gelbe Färbung von der Seide unterscheidbar sein. Die Wolle nimmt aber bei Erhitzung eine ganz charakteristische Gestalt an, während die Seide verhältnissmässig ungeändert bleibt. Bringt man Wolle und Seide in eine Glasröhre und erhitzt dieselbe über der Flamme, bis die Wolle gelb zu werden begonnen hat, bei beständigem Drehen der Röhre, - und nimmt beide sodann aus der Röhre, legt sie zwischen zwei Glastafeln und betrachtet sie unter dem Mikroskop, so erscheinen die Wollhaare zusammengeringelt in einer Gestalt, die man mit dem Geringel von Regenwürmern vergleichen kann, die Seidenfasern aber glatt ausgestreckt, ja mehr noch als vor der Einwirkung höherer Tem-Bei beiden Fasern zeigt sich zugleich jener oben berührte Farbenunterschied. - Eine andere höchst interessante Erscheinung. die gleichfalls zur Unterscheidung beider Fasern dienen kann, entsteht in Folge der Einwirkung chemischer Agentien. Ist man über die Faser im Ungewissen, so bringt man sie in Kupfervitriollösung, nachdem man sie schwach mit Aetzkalilösung behandelt hat. Ist die Faser Wolle, so geht der beim Herauspehmen derselben aus der Kupferlösung hellgrüne Farbenton schnell an der Luft in Braun über, was bei der Seide nicht der Fall ist. Der Zusatz von Aetzkali ist sehr wesentlich. weil sonst die Braunfärbung, die auf Bildung von Schwefelkupfer basirt, besonders bei tüchtig gewaschenen Proben der Wolle gar nicht Versetzt man eine Lösung der Wolle in Aetzkali mit Weinsäure und fügt darauf Kupfervitriollösung hinzu, so bildet sich Schwefelkupfer in Masse, indem die organische Säure die direkte Fällung des Kupfersalzes durch das Alkali verhindert und so die Bildung von Schwefelkupfer erwirkt. Filtrirt man die ganze Flüssigkeit, so färbt sich die durchgegangene Lösung dunkelbraunroth. Nach nochmaliger Filtration bleibt eine röthlich braun gefärbte Flüssigkeit, welche durch gelindes Erwärmen eine schmutzig violette Färbung annimmt, die jedoch beim Erkalten wieder braunroth wird. Behandelt man Seide in dieser Weise, so erhält man schliesslich eine prachtvoll violette Lösung, etwas dickflüssig, aber längere Zeit ungetrübt bestehend. Diese Lösung wird durch Schwefelsäure goldgelb gefärbt, durch Salpetersäure entfärbt unter Annahme eines grünlichen Scheines, von Weinsäure, Citronensäure und von Alaunlösung aber gänzlich der Farbe beraubt, während Essigsäure die Lösung grün färbt. Der Versuch mit Seide ist leicht so auszuführen. Man setzt zu einer Kalilösung etwas Weinsäure und etwas Kupferoxydsalz und kocht das Gemisch. Wirft man nun die Seide hinein, so färbt sich dieselbe zuerst schnell violett, darauf die ganze Flüssigkeit.

Um die Lumpen von gemischten Zeugen (Baumwolle und Wolle) in ihre Componenten zu zerlegen, behandelt F. O. Ward<sup>1</sup>) dieselben drei Stunden lang in einem Papin'schen Digestor mit Dampf von 3—5 Atmosphären Druck. Die Baumwolle bleibt hierbei unverändert, während die Wolle in eine zerreibliche Substanz übergeht und später in der Schlagmaschine in ein Pulver verwandelt wird, welches als Düngemittel zweckmässige Verwendung findet. Die zurückbleibende vegetabilische Faser dient als Material zur Papierfabrikation.

### Farbstoffe, Färberei und Zeugdruckerei.

a) Furbstoffe und Farbematerialien.

#### Theorfarbstoffe.

A. W. Hofmann<sup>2</sup>) schildert in seinem Berichte über die chemischen Produkte der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 die Industrie der Theerfarbstoffe. Wir geben aus dieser Schilderung einen gedrängten und mit Zusätzen versehenen Auszug.

Es ist charakteristisch für die moderne Industrie, dass sie, wo nur immer möglich, die Robstoffe, die sie bisher aus dem Pflanzen-

<sup>1)</sup> Répert. de chim. appl. 1863 p. 43-47.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 119 bis 138. (Vergl. auch Oesterreich. Bericht; Wien 1863 p. 82 u. Zollvereinsländischen Bericht; Berlin 1863; Bd. I p. 573. Eine recht gute Schilderung der Anilinfarben auf der Industrie-Ausstellung zu London 1862 giebt auch A. Geyger, Neues Jahrbuch für Pharmacie 1863 XX p. 83—88.)

und Thierreiche bezog, der anorganischen Natur zu entnehmen bestrebt ist. Das Aetznatron und die Soda wird nicht mehr durch Verbrennen der See- und Strandpflanzen dargestellt, sondern direkt aus Mineralkörpern, aus dem Kochsalz, dem Chilisalpeter und dem Krvolith gewonnen. Die Potasche, die lange Zeit als vegetabilisches Alkali par excellence galt, stammt nur noch zum kleinen Theile aus der Asche. die man durch Verbrennen von Vegetabilien erhält; ein grosser Theil davon wird gegenwärtig aus Mineralsubstanzen, wie aus dem Carnallit und als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers gewonnen und in nicht zu entfernter Zeit wird auch der Feldspath die Industrie mit Kali versehen. Fabrikation der Ferrocyanverbindungen und der Ammoniaksalze ist man seit einem Jahrzehnt bemüht, den nöthigen Stickstoff nicht mehr aus den kostspieligen Thierstoffen, sondern direkt aus der Allen zugänglichen atmosphärischen Luft zu beziehen. Anstatt des Stearins. welches dem Thierreiche, und des Rüböles, das dem Pflanzenreiche entstammt, dienen heutzutage Paraffin und Minefalöl als Leuchtmaterialien und beide sind Produkte der Umwandlung anorganischer Aus der Steinkohle sucht man gegenwärtig Alkohol darzustellen, welchen die Industrie bislang nur als Spaltungsprodukt des Zuckers bei der geistigen Gährung darzustellen vermochte u. s. w. Auf die interessanteste Weise zeigt sich aber die Substitution der organischen Welt durch die anorganische in der Industrie der aus dem Kohlentheer stammenden Farben, durch deren Emporblühen England, welches bisher seine Farbstoffe aus allen Theilen der Welt bezog und Millionen dafür verausgabte, plötzlich in die Lage versetzt worden ist, die ganze Welt mit im Inlande erzeugten Farbstoffen zu versehen und das Theerblau nach dem indigproducirenden Indien, das Theercarmoisin nach Mexiko, das bis jetzt fast alle Cochenille lieferte, und die gelben' Theerfarben nach China, Japan und andere Länder zu senden, aus denen bisher die Farbenindustrie ihr Gelbholz, ihr Quercitron bezog. Die tiefgehenden volkswirthschaftlichen Wirkungen des Entstehens der auf Theerverarbeitung basirten Industrie sind bereits eingetreten und werden in den nächsten Jahren in noch grellerer Weise sich geltend machen. Das Sammeln der Farbeflechten, die Kultur des Indigo, der Cochenille, des Safflors, der Export von Farbehölzern, wodurch Hunderttausende von Menschen sich ernährten, alles dies wird verschwinden oder wenigstens auf ein Minimum reducirt werden. Aehnliche Umwälzungen, wodurch der Handel und die Industrie ganzer Länder plötzlich eine andere Richtung nahm, haben indessen schon früher stattgefunden. Der Orient hat längst schon aufgehört, Europa mit Salmiak zu versehen, und die geringe Menge Salmiak, die heutzutage der Metallarbeiter Aegyptens und Kleinasiens bedarf, stammt

aus den Gasfabriken Englands und des Continents. Der Barillahandel. einst schwunghaft an der Südküste Spaniens betrieben, existirt nicht mehr. Der Seifensieder in Alicante bereitet seine Lauge mit Natron aus Lancashire oder Glasgow. Ehe die Sodafabrikation sich entwickelte, bereitete man in Deutschland die Seife allgemein mittelst Kali und das beim Aussalzen gewonnene Chlorkalium bildete einen wichtigen Ausfuhrartikel nach England, wo es zur Fabrikation des Alauns verwendet wurde. Die Einführung der Soda statt der Potasche in der Seifensiederei hat den Stand der Sache umgekehrt und gegenwärtig bezieht der deutsche Alaunfabrikant sein Chlorkalium aus England, wo es in jährlich zunehmender Menge als Nebenprodukt bei der Jodgewinnung auftritt, wenn er nicht vorzieht, sich der Ammoniaksalze bei der Herstellung des Alauns zu bedienen. Seit der Entwickelung der Rübenzuckerindustrie hat der Zuckerhandel wesentliche Aenderungen erlitten, seit der Gründung der Gewinnung der Borsäure in den Maremmen Toskana's hat der Handel mit Borax aus Indien und Centralasien fast aufgehört; die Anwendung der Pyrite endlich anstatt des natürlichen Schwefels in der Schwefelsäurefabrikation wird nicht ohne Einfluss auf die commerciellen Verhältnisse Siciliens bleiben.

Nachdem der Berichterstatter die Vorgänge bei der trocknen Destillation der Steinkohle auseinandergesetzt und geschichtliche Notizen über den Antheil Unverdorben's, Runge's 1), Fritzsche's, Zinin's an der Entdeckung und Untersuchung des Anilins gegeben, erläutert er die Darstellung des Anilins aus Benzol und hebt hervor, dass W. H. Perkin der erste war, der den industriellen Werth der Theerfarben erkannte und die Bedingungen zur Entstehung der Theerfarbenindustrie schuf<sup>2</sup>).

a) Anilinviolett. Das Anilinviolett (Mauve, Indisin, Violin, Rosolan, Tyralin, Anileïn, Phenameïn) wurde am 26. August 1856 von Perkin entdeckt und aus dem Anilin mittelst zweisach chromsauren Kalis und Schweselsäure dargestellt. Später wurde es auch auf andere Weise erhalten, so aus kalter und verdünnter Lösung von salzsaurem Anilin und einer verdünnten Chlorkalklösung (Bolley<sup>3</sup>), Beale und Kirkham<sup>4</sup>)), ferner durch Oxydation eines Anilinsalzes

<sup>1)</sup> Runge selbst hat kürzlich seinen hervorragenden Antheil an der Entdeckung der Theerfarbstoffe geschildert. Vergl. Moniteur scientif. 1863 p. 533.

<sup>2)</sup> Ein von A. W. Hofmann in der Royal Society in London über die Theorfarben gehaltener populärer Vortrag ist abgedruckt im Bulletin de la société d'encouragement 1863 p. 207—218, ein Vortrag gleicher Tendenz von J. Hartmann in den Verhandl, des niederösterreich. Gewerbevereins, 1863 p. 274.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1858 p. 479.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1859 p. 486.

mit Mangansuperoxyd (Kay 1)) oder Bleisuperoxyd (Price 2)) bei Gegenwart einer Säure, oder Oxydation mit übermangansaurem Kali (Williams 3)) oder mit Ferridevankalium (Smith 4)). Endlich hat man auch eine wässerige Lösung eines Anilinsalzes mit Chlor oder freier unterchloriger Säure (Smith 5)) oder mit Natrium-Kupferchlorid (Dale und Caro 6)) zu oxydiren gesucht. Von all' diesen Vorschlägen haben nur die mit Kalibichromat. Chlorkalk und Chlorkupfer industrielle Wichtigkeit erlangt. - Von dem vorstehenden Violett ist verschieden das von Girard und de Laire dargestellte Violet Impérial, welches man durch Einwirkenlassen von Kalibichromat auf ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Anilin und trocknem salzsauren Rosanilin bei 1800 erbält. - Eine andere violette Farbe wird nach Nicholson durch vorsichtiges Erhitzen von Anilinroth bis auf 200-2150 erhalten. A. Scheurer-Kestner7) hat das nach der Methode von Perkins (durch Zersetzen eines Anilinsalzes mittelst Kalibichromat) dargestellte Anilinviolett analysirt und giebt in Folge seiner Analysen demselben die Formel Can H14 N2; es stände, die Richtigkeit der Formel vorausgesetzt, dann zu dem Chrysanilin und Rosanilin in folgender Beziehung:

 $\begin{array}{lll} Anilinviolett & C_{40}H_{14}N_3 \\ Chrysanilin & C_{40}H_{17}N_3 \\ Rosanilin & C_{40}H_{19}N_3. \end{array}$ 

b) Anilinroth (Rosanilin, Fuchsin, Azalein, Magenta, Solferino, Rosein) bildet sich aus dem Anilin durch Erhitzen desselben mit Kohlensuperchlorid (Hofmann, Natanson 8)), mit Zinnchlorid (Rénard und Franc), mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Gerber-Keller), mit Salpetersäure (Lauth und Depouilly), mit Arsensäure (Medlock) u. s. w. — Ein sinnreiches Verfahren der Darstellung des Anilinroth direkt aus dem Nitrobenzol ist das von Laurent und Casthelaz 9); das Produkt wird Erythrobenzol ge-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859 p. 485.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 473.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 486.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 522. 5) Jahresbericht 1861 p. 524.

<sup>5)</sup> Janresbericht 1861 p. 524.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1861 p. 520.

<sup>7)</sup> A. Scheurer-Kestner, Répert. de chim. appl. 1863 p. 419 bis 424.

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1860 p. 483; 1861 p. 526. (Das Hofmann'sche Verfahren der Darstellung von Anilinroth mittelst Kohlensuperchlorid ist von einer Commission im Elsass geprüft und bewährt erfunden worden; vergl. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse XXXII p. 503; Dingl. Journ. CLXVII p. 307; Répert. de chim. appl. 1862 p. 452; Polyt. Centralbl. 1863 p. 472.)

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1862 p. 567.

- nannt 1). Die Bereitung von Anilinroth mit Jod. Quecksilberchlorid. Antimonsuperchlorid u. s. w. sei hier übergangen. In der jüngsten Zeit hat A. W. Hofmann<sup>2</sup>) die überraschende Thatsache gefunden. dass reines Anilin (sowol das durch Destillation von Indig mit Kali erhaltene, als auch das aus reinem Benzol dargestellte) bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure kein Anilinroth bildet, ebenso wenig giebt auch reines Toluidin rothe Farbstoffe. Wird aber ein Gemenge von Anilin mit Toluidin mit den genannten Agentien erhitzt, so wird sofort Roth gebildet. Das käufliche Anilin ist daher immer ein Gemenge von Anilin und Toluidin. A. Scheurer-Kestner3) theilt seine Erfahrungen über die Verschiedenheit des käuflichen Anilins in Bezug auf die Ausbeute an Farbstoff mit und erwähnt die Arbeiten von P. Griess 1) und von Mendius 5), nach welchen Phenyalmin und Anilin, Toluylamin und Toluidin verschiedene Körper seien.
- c) Anilingelb. Bei der Darstellung der rothen Farben aus Anilin bildet sich immer nur eine verhältnissmässig geringe Menge von Rosanilin <sup>6</sup>); gleichzeitig entsteht stets eine harzige Substanz, aus welcher Nicholson einen prächtigen gelben Farbstoff, das Chrysanilin oder Anilingelb isolirte, welches Wolle und Seide schön goldgelb färbt. Es ist ein gelbes Pulver, löst sich kaum in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether und ist eine organische Base, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet. Nach Hofmann<sup>7</sup>) hat es die Formel C<sub>40</sub> H<sub>17</sub> N<sub>3</sub> und unterscheidet sich demnach nur durch den Wasserstoffgehalt von dem Rosanilin C<sub>40</sub> H<sub>19</sub> N<sub>3</sub> und dem Leukanilin C<sub>40</sub> H<sub>21</sub> O<sub>3</sub>. Das interessanteste Salz dieser Base ist das Nitrat, welches so unlöslich ist, dass Salpetersäure aus der verdünnten wässerigen Lösung mittelst des leichter löslichen salzsauren oder essig-

<sup>1)</sup> Bolleyu. Hannes (Schweiz, polyt. Zeitschrift 1863 p. 32; Dingl. Journ. CLXVIII p. 60) erhielten bei Versuchen, das Erythrobenzol darzustellen, höchst unbefriedigende Resultate.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Compt. rend. LVI p. 1033 u. 1063; Dingl. Journ. CLXIX p. 374 u. 376; Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863 p. 393 u. 396; Bullet. de la société chim. 1863 p. 522; Répert. de chimie appl. 1863 p. 259; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 148; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1174; Chem. Centralbl. 1864 p. 159.

A. Scheurer-Kestner, Répért. de chim. appl. 1863 p. 260;
 Polyt. Centralbl. 1864 p. 57.

<sup>4)</sup> P. Griess, Annal. der Chemie u. Pharm. (1862) CXXI p. 258; Chem. Centralbl. 1862 p. 465.

<sup>5)</sup> Mendius (1862), Annal. der Chemie u. Pharm. CXXI p. 148.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1862 p. 558.

<sup>7)</sup> A. W. Hofmann, Compt. rend. LV p. 817; Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863 p. 33; Bullet. de la société chim. 1863 p. 96; Dingl. Journ. CLXVIII p. 133; Polyt. Centralbl. 1863 p. 477; Chem. Centralbl. 1863 p. 348.

sauren Chrysanilins gefällt werden kann; es bildet sich sofort ein krystallinischer orangerother Niederschlag von salpetersaurem Chrys-Die Darstellung des Chrysanilins ist höchst einfach. Rückstand von der Bereitung des Rosanilins wird mit Wasserdämpfen behandelt; sobald sich eine gewisse Menge der Base gelöst hat, fällt man durch Salpetersaure das Chrysanilin als schwerlösliches Nitrat. -Nach H. Schiff<sup>1</sup>) erhält man Anilingelb durch Einwirkung von Antimonsäure- und Zinnsäurehydrat auf Anilin. Zerreibt man gepulvertes Natronstannat oder -antimoniat mit dem halben Gewicht Anilin zu einem Brei und versetzt diesen allmählig mit Salzsäure bis zur starksauren Reaktion, so erhält man eine scharlachrothe Flüssigkeit. aus welcher Aether-Alkohol die Salzsäureverbindung auszieht und sie nach dem Verdunsten als cantharidenglänzende krystallinische Masse Das salzsaure Salz löst sich in angesäuertem Wasser mit scharlachrother Farbe. Reines Wasser in grösserer Menge angewandt. bewirkt Zersetzung, ebenso Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien. Es scheidet sich hierbei ein flockiger gelber Körper aus, welcher mit Säuren wieder die ursprüngliche Verbindung giebt. Der rothe Farbstoff ist wegen seiner Veränderlichkeit zum Färben nicht geeignet, der gelbe fürbt dagegen Wolle und Seide intensiv und dauerhaft. Das Verfahren ist besonders geeignet, um die Färbung erst auf der Faser zu erzeugen, die Nüance entspricht ganz dem Pikringelb.

d) Anilingrün oder Emeraldin. Unter vielen Bedingungen giebt Anilin blaue Farbstoffe, welche unter dem Einflusse gewisser Agentien in grüne Körper übergehen können. Es ist schwierig mit Anilinsalzen umzugehen, ohne Efflorescenzen von blauer oder grüner Farbe sich bilden zu sehen. Anilin giebt eine schöne indigblaue Farbe, wenn man dasselbe mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von Salzsäure behandelt, ebenso auch durch die Einwirkung von chloriger Säure. Die frühesten Abhandlungen über Anilin von Fritzsche und Hofmann erwähnen häufig diese blaue Färbung. Dieselbe wird hervorgebracht durch Wasserstoffsuperoxyd (Lauth), durch Eisenchlorid und Ferridcyankalium (E. Kopp), durch Salzsäure und Mangansuperoxyd, oder salpetersaures Eisenoxyd und Salzsäure (Scheurer-Kestner). Ein Produkt dieser Art wurde specieller von F. C. Calvert, Lowe und Clift 2) untersucht und Azurin genannt. Die meisten dieser blauen Körper haben die Eigenschaft, mit Säuren zusammengebracht, eine grüne Farbe anzunehmen, die durch Alkalien wieder in Blau übergeht.

<sup>1)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864 p. 112. Daraus in Annal. der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 345; Dingl. Journ. CLXX p. 157; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1664.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 586.

Mischt man zu dem chlorsauren Kali ein Metallsalz, so erscheint die grüne Nüance so dunkel, dass sie auf den Namen Schwarz Anspruch hat. Wood und Wright!) wenden zu diesem Behufe Eisenoxydsalze an. Anilinschwarz, eine gegenwärtig von den Kattundruckern sehr geschätzte Farbe, wird auch durch die combinirte Einwirkung von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt?). Das Anilinbraun (Havannabraun) stellt man nach dem Patente von G. de Laire?) durch Erhitzen eines Gemenges von Anilinviolett oder Anilinblau mit salzsaurem Anilin bis auf 240°C. dar. Die Masse wird auf dieser Temperatur erhalten, bis ihre Farbe plötzlich in Braun übergeht. Das so erhaltene Braun ist in Wasser, Alkohol und Säuren löslich, und kann unmittelbar zum Färben benutzt werden 4).

e) Anilinblau. Blaue Theerfarben von einem permanenteren Charakter als die vorstehenden und von unendlich grösserer Wichtigkeit in technischer Hinsicht, werden nach anderen Methoden erhalten. Die erste Reaktion, welche Anilinblau giebt, wurde durch die beiden Chemiker Girard und de Laire<sup>5</sup>) entdeckt; Persoz, de Luynes und Salvétat<sup>6</sup>) haben später ähnliche Verfahren beschrieben. Die wichtigste Reaktion, durch welche die genannten Chemiker die Anilinindustrie bereicherten, besteht darin, Rosanilinsalze oder ein Gemenge von Körpern, das Rosanilin zu bilden vermag, einige Stunden lang mit überschüssigem Anilin zu erhitzen. Das so erhaltene Blau ist unter dem Namen Bleu de Paris oder Bleu de Lyon bekannt und findet in der Färberei und dem Zeugdruck ausgedehnte Anwendung<sup>7</sup>). Im festen Zustande erscheint das Anilinblau kupferglänzend, ohne die Beimischung von grün und gelb, welche das Anilinviolett und das Anilin-

<sup>1)</sup> F. C. Calvert, Lectures on Coal-tar-colours, Manchester 1861 p. 63.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Abhandlung über das Anilinschwarz hat E. Kopp (Monit. scientif. 1863 p. 530) veröffentlicht. Vergl. auch das Nähere im Répert. de chim. appl. 1863 p. 119 und über Lightfoots Patent bezüglich Anilinschwarz, Eigenthum der Herren J. J. Müller u. Co. in Basel, Dingl. Journ. CLXVIII p. 63; Polyt. Centralbl. 1863 p. 831; Schweiz polyt. Zeitschrift 1863 p. 64.

<sup>3)</sup> G. de Laire, London Journ. of arts, 1863 Dec. p. 348; Dingl. Journ. CLXX p. 72.

<sup>4)</sup> Vergl. über das Anilinbraun auch Polyt. Centralbl. 1863 p. 1451.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1861 p. 832.6) Jahresbericht 1861 p. 531.

<sup>7)</sup> Die Methode von Girard u. de Laire, Anilinblau darsustellen, wurde von P. Bolley wiederholt probirt, wobei durchgängig gute Resultate erzielt wurden. Beigemischte Benzoësäure war auf die Ausbeute von günstigem Einfluss. Die Mehrausbeute an Blau bei Anwendung von 25 Proc. Benzoësäure auf 100 Th. Fuchsin betrug gegen 20 Proc. — Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 32; Dingl. Journ. CLXVIII p. 61.

roth charakterisirt, obgleich in letzterem das Grün, in ersterem das Gelb vorherrscht. Um das Anilinblau zu reinigen, löst man es nach Nicholson¹) in concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Lösung 1¹/2 Stunde lang bei 150°C. Durch Zusatz von Wasser wird das Blau aus der Lösung in modificirter und in Wasser löslicher Form abgeschieden. Nach den schätzbaren Mittheilungen von Bolley²) wurde eine beinahe gänzliche Umwandelung des Anilinblau in Bleu soluble erhalten durch allmähliges Eintragen von 1 Th. Anilinblau in 8—10 Th. englischer Schwefelsäure und langes Erwärmthalten auf etwa 180°C., Eingiessen in eine grössere Menge Wassers, Filtriren, Abscheiden des blauen Farbstoffes aus der Lösung durch Sättigen der Säure mit Soda und Versetzen mit Kochsalz³).

Nach der Untersuchung von A. W. Hofmann  $^4$ ) ist das Anilinblau eine Base und zwar Triphenyl-Rosanilin, deren salzsaure Verbindung die Formel  $C_{76}$   $H_{32}$   $N_3$   $Cl = C_{40}$   $H_{16}$   $(C_{12}$   $H_5)_3$   $N_3$ , HCl hat.

Die Umwandelung des Rosanilins oder Fuchsins durch Anilin geht nach folgender Gleichung vor sich:

C<sub>40</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>, ClH + 3C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N = C<sub>40</sub>H<sub>16</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, HCl + 3 N H<sub>3</sub>.

Rosanilinsalz Anilin Triphenyl-Rosanilinsalz Ammoniak.

Durch reducirende Agentien (Schwefelammon, Wasserstoff im Status nascens) geht das Anilinblau in einen farblosen, dem Leucanilin entsprechenden Körper von der Formel C<sub>76</sub> H<sub>33</sub> N (Triphenyl-Leucanilin) über, der durch oxydirende Agentien wieder in Anilinblau umgewandelt wird. Hofmann fand, dass wenn man Rosanilin mit Jodäthyl und Jodamyl längere Zeit erhitzt, tief blaue Produkte sich bilden. (Er empfiehlt diese Thatsache der Industrie zur Beachtung.) Auch H. Schiff<sup>5</sup>) giebt Notizen über die Natur des Anilinblau; er ist der

2) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 32; Dingl. Journ. CLXVIII p. 62.

<sup>1)</sup> Nicholson, nach einem englischen Patent vom 24. Juni 1862. Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries p. 132.

<sup>3)</sup> Neue Patente zur Bereitung von Anilinblau, im Wesentlichen nach obiger Methode, wurden ertheilt W. A. Gilbee (Lond. Journ. 1863, March p. 158; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 155; Dingl. Journ. CLXVIII p. 141; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1174; Chem. Centralbl. 1863 p. 730) u. A. P. Price (London Journ. 1863, Septbr. p. 146; Dingl. Journ. CLXX p. 219; Polyt. Centralbl. 1864 p. 57).

<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, Compt. rend. LVI p. 945; LVII p. 25; Reports by the Juries p. 132; Moniteur scientif. 1863 p. 583; Bulletin de la société chim. 1863 p. 524; Chemical News 1863 p. 271; Dingl. Journ. CLXX p. 58; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1035; 1869 p. 58.

<sup>5)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864 p. 113; Compt. rend. LVI p. 1234; Annal, der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 342; Polyt. Centralbl. 1864 p. 61.

Ansicht, dass bei der Bildung von Anilinblau sich zuerst 3 Aeq. Anilin zu Triphenylamin und Ammoniak umsetzen:

$$3 N \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{array} = N \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{array} + 2 N H_3 \right. \right.$$

und dann erst das Triphenylamin mit 1 Aeq. Rosanilin zusammentritt:

$$C_{36}H_{15}N + C_{40}H_{19}N_3 = C_{76}H_{34}N_4$$

Triphenylamin Rosanilin Anilinblau.

Es gelang dem Verf., auch eine Trennung beider Gruppen herbeizuführen.

Unter den Bildungsweisen von Anilinblau auf anderen Wegen sei angeführt die Entstehung von Blau aus Rosanilin und Aldehyd (Lauth 1)), aus Rosanilin und rohem Holzgeist (E. Kopp 2)), aus Rosanilin und alkalischer Schellacklösung nach Gros-Renaud und Schäffer 3), wodurch das sogenannte Bleu de Mulhouse sich bildet.

f) Farben aus Phenylsäure. A. W. Hofmann4) bestätigt, was von vielen Chemikern schon bei ihren Versuchen über die Anilinfabrikation aus Phenylsäure und Ammoniak vielfach wahrgenommen worden ist, dass eine industrielle Darstellung von Anilin aus den beiden genannten Körpern bis jetzt noch nicht ausgeführt wurde, wenn sie überhaupt im Bereiche der Möglichkeit liegt. Dagegen hat man aus der Phenylsäure auf verschiedenen Wegen rothe und blaue Farbstoffe dargestellt. Der rothe Farbstoff (Paëonin, Corallin), der, wie es scheint, mit der Rosolsäure 5) identisch ist, wird erhalten nach Kolbe und Schmitt<sup>6</sup>) durch Erhitzen von Phenylsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure, nach Fol7) durch Erhitzen von Phenylsäure mit Arsensäure, und der blaue Farbstoff (Azurin) aus Phenylsäure und Chlorkalk oder Ammoniak, oder Phenylschwefelsäure und Stickoxydgas 8). - Zum Schlusse erwähnt der Berichterstatter Hofmann noch die Pikrinsäure und die aus derselben dargestellten rothen und blauen Farbstoffe 9). - So weit Hofmann's Bericht.

H. Schiff 10) hat in einer besonderen Schrift: Untersuchungen über

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1861 p. 533.

<sup>2)</sup> E. Kopp, Monit. scientif. 1861 p. 338.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1861 p. 533.

<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 134.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1857 p. 366; 1858 p. 465; 1859 p. 511; 1861 p. 536.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1861 p. 536.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1862 p. 581.

<sup>8)</sup> Jahresbericht 1861 p. 537 u. 1862 p. 583.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1861 p. 586.

<sup>10)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864, J. Springer.

metallhaltige Anilinderivate etc. und in mehreren Abhandlungen 1) kritische Beiträge zur Theorie der Bildung der Anilinfarben geliefert, aus denen wir im Folgenden einen gedrängten Auszug geben. Metallanile bezeichnet der Verf. eine den Metallaminen analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch direkte Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin. b) Erst bei der Zersetzung der Metallanilderivate durch höhere Temperatur entsteht neben anderen Verbindungen das Anilinroth. c) Nur diejenigen Verbindungen, welche das Metall in einem der Reduktion fähigen Verbindungszustande enthalten, eignen sich zur Erzeugung von Anilinroth. d) Bei der Anilinrothbereitung aus Metallanilsalzen wird das Metall stets reducirt. Die Säure findet sich theils als Rosanilinsalz, theils als Anilinsalz, theils als Ammoniaksalz; ausserdem tritt noch freies Anilin auf, letzteres sofern und insoweit es sich nicht an sekundären Reaktionen betheiligt 2). e) Bei der Umwandelung der Metallanilsalze wird mindestens die Hälfte des Anilins in Farbstoff übergeführt; mindestens 1/20 des gesammten Stickstoffgehaltes tritt als Ammoniakf) Wird die Anilinrothbereitung mit Hülfe von Chlor-, Brom- und Jodmetallen ausgeführt und werden letztere dabei in niedrigere Verbindungen übergeführt, so ist auf je ein Aequivalent Anilin ein Aequivalent Chlor, Brom oder Jod anzuwenden. Anwendung von Sauerstoffsalzen erfordern je zwei Aequivalente Anilin ein Molekül wasserfreie Säure + ein Molekül Sauerstoff. h) Wird die Anilinrothbereitung mittelst Metallsalzen ausgeführt und werden diese dabei in erster Reaktion zu Metall reducirt, so erfordern je vier Aequivalente Anilin entweder zwei Aequivalente Chlor etc., oder ein Molekül wasserfreie Säure + ein Molekül Sauerstoff. führt das Resultat einer grossen Anzahl von Versuchen an, aus denen hervorgeht, dass das Produkt der Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin, das Fuchsin, wesentlich verschieden ist von dem Produkte der Einwirkung von Quecksilbernitrat, dem Azalein, und dass sie nur das Gemeinschaftliche zeigen, dass aus beiden der gleiche Körper, das Rosanilin, dargestellt werden kann. Im Uebrigen müssen wir auf die Schrift selbst verweisen.

<sup>1)</sup> H. Schiff, Compt. rend. LVI p. 268 u. 1234; Bullet. de la société chim. 1868 p. 65 u. 523; Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 226; Annal. der Chemie u. Pharm. CXXV p. 360; CXXVII p. 337; Dingl. Journ. CLXVIII p. 446; Polyt. Centralbl. 1863 p. 762; 1010; 1864 p. 61.

<sup>2)</sup> Dass Ammoniak als Nebenprodukt bei Erzeugung von Anilinroth auftritt, ist zuerst von P. Bolley (Dingl. Journ. CLXVIII p. 54) nachgewiesen worden.

P. Bolley 1) liess durch Hannes und F. Bolley Versuche anstellen über die Rolle der Arsensäure bei Erzeugung von Anilinroth, wobei er die Vorschrift von Girard und de Laire?) zu Grunde legte. Es ergab sich, dass nicht einmal ein Drittel vom Gewichte der Arsensäure reducirt worden war. Es fragt sich daher, ob die Menge der Arsensäure nicht vermindert werden könne. Das Verhältniss von 12 Arsensäure und 10 Anilin gründet sich, wie es scheint, auf die Annahme, es sei einfach-arsensaures Anilin herzustellen, da 93 Anilin 115 Arsensäure erfordern. Aus den angestellten Versuchen wird es wahrscheinlich gemacht, dass auf je ein Aeq. Anilin nur ein Aeq. Sauerstoff erforderlich ist; wenn nun aber, wie die Versuche lehren, noch weniger Arsensäure zerlegt wird, als nöthig wäre, um ein Aeq. O auf ein Aeq. abzugeben, so ist nicht zu übersehen, dass Rosanilin nicht C19 H7 N, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe ist (und namentlich Toluidin C., Ha N enthalten muss, damit überhaupt Anilinroth sich bilde). Bolley meint, es sei zu versuchen, ob sich nicht ein passendes Anilinsalz mit zwei Säuren darstellen lasse, wovon die eine Arsensäure ist, weil erwartet werden kann, dass der so abgeschiedene Sauerstoff der Arsensäure gleichmässiger auf das vorhandene Anilin einwirke, als wenn man nur ein Gemenge zweier Salze anwendet. - Bolley zeigte ferner, dass Ammoniak ein Nabenprodukt bei der Anilinrothbereitung sei 3). Auch H. Schiff 4) theilt seine Ansichten über die Bildung des Aniliproth mittelst Arsensäure mit, die in vieler Hinsicht von denen Bolley's abweichen. Ebenso auch Béchamp<sup>5</sup>), welcher ebenso wie Schiff gefunden hat, dass sich bei der Einwirkung von Wärme auf arsensaures Anilin zunächst Arsenarilid bildet.

<sup>1)</sup> P. Bolley, Schweiz, polyt. Zeitschrift 1863 p. 28; Dingl. Journ. CLXVIII p. 51; Répert. de chim. appl. 1863 p. 119; Polyt. Centralbl. 1863 p. 661.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 474.

<sup>3)</sup> P. Bolley beschreibt in der oben allegirten Arbeit einige Versuche, die arsenige Säure und die Arsensäure aus den flüssigen Rückständen der Rosanilinbereitung wieder nutzbar zu machen. Er glaubt, es sei immer das einfachste Mittel, die Destillation der mit Salzsäure, oder wenn Chlornatrium darin vorhanden ist, der mit etwas Schweselsäure versetzten Flüssigkeit. Verdünnt man das Chlorwasser enthaltende Destillat mit Wasser, so fällt arsenige Säure heraus.

<sup>4)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864 p. 101.

<sup>5)</sup> Béchamp, Compt. rend. LVI p. 1172; Bulletin de la société chimique, 1863 p. 518.

G. Delvaux 1) fand, dass wenn man ein Gemenge von trocknem salzsauren Anilin und Anilin (ein Aequivalent von jedem dieser Körper) 6-8 Stunden lang auf etwa 1500 erhitzt, sich eine gewisse Menge salzsaures Rosanilin (Fuchsin) bildet. Zu dem Ende mischt man Salzsäure und Anilin und erhitzt; nachdem das Wasser ausgetrieben ist, bildet sich das Anilinroth. Uebrigens geben alle Anilinsalze, wenn man sie mit Anilin auf 1500 erhitzt, Rosanilinsalze. Auch beim Erhitzen eines Gemenges von salzsaurem Anilin mit Sand (oder Flusspath oder gallertartiger Kieselerde) erhält man Fuchsin. Mengen desselben erhält man, wenn man 1 Aeq. trocknes salzsaures Anilin mit der 10fachen Menge Sand und 1 Aeg. Anilin 15 Stunden lang auf 110-1200, oder 5-6 Stunden lang auf 1500, oder auf 2 - 3 Stunden lang auf 1800 erhitzt. Durch Behandeln der Masse mit siedendem Wasser erhält man grosse Mengen rothen Farbstoffs. Aus den im Wasser unlöslichen Rückstand lässt sich durch Alkohol oder auch durch ein Alkali noch Farbstoff ausziehen.

Habedank<sup>2</sup>) macht Mittheilungen über die Darstellung von Fuchsin mittelst Arsensäure. Das Rohfuchsin, so wie es aus den Retorten kommt, wird zerschlagen und mit einer der angewendeten Arseniksäure äquivalenten Menge Kochsalz und Wasser (5 Th.) Die Stücke des Rohfuchsins schmelzen in der siedenden Flüssigkeit sehr schnell zu einer öligen Masse, welche beim Erkalten fest wird und zu Boden sinkt. Man lässt 2 Stunden abkühlen, und zieht die Lauge, welche neben wenig Fuchsin die Arsenikverbindungen als Natrousalze enthält, in ein anderes Gefäss ab, worin man mit Kochsalz den gelösten Farbstoff ausfällt. Man filtrirt, kocht den Niederschlag gemeinschaftlich mit dem erwähnten harzigen Fuchsin in demselben Gefässe mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Die erste Lauge fällt man zweckmässig aus. da sie zu unrein ist, die dritte und vierte Lauge geben hinlänglich reine Krystallisationen; die Mutterlaugen dienen zu neuen Auskochungen. Die Zerlegung des Rohfuchsins (arsenigsauren Rosanilins) mittelst Kochsalz geht sehr leicht und vollständig vor sich, die Arbeit erfordert weniger Unkosten als die übliche Methode, und die Arbeiter werden dabei geschont, welche bisher bei dem Auskochen des Farbstoffs mittelst Salzsäure schwer heilende, tiefe Wunden sich zuzogen. Da die Lösungen bei dem beschriebenen Verfahren neutral sind, so ist dies weniger zu befürchten; Einreibungen

<sup>1)</sup> G. Delvaux, Compt. rend. LVI p. 445; Bulletin de la société chim. 1863 p. 248; Journal f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 498; Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863 p. 216; Dingl. Journ. CLXVIII p. 142; Polyt. Centralbl. 1863 p. 830.

<sup>2)</sup> Habedank, Jacobsen's Repertor. II 1. Halbjahr p. 14; Dingl. Journ. CLXXI p. 78; Polyt. Centralbl. 1864 p. 407.

der Hände mit Talg sind das beste Vorbeugungsmittel gegen die Einflüsse des arsenigsauren Alkalis.

- A. Dollfus 1) macht bekannt, dass die unter dem Namen Rubis imperial bekannte Druckfarbe aus 6 Th. Corallin, 1 Th. Pikrinsaure und 5 Th. Renard'schem Fuchsin besteht.
- C. G. Williams 2) (in Glasgow) liess sich folgendes Verfahren der Bereitung von Anilinroth (für England) patentiren: 2 Aequivalente eines Anilinsalzes, vorzugsweise essigsaures Anilin, welchem freies Anilin beigegeben sein kann, wird mit 1 Aequiv. phosphorsaurem oder essigsaurem Quecksilberoxyd gemischt und in eine mit Rührapparat versehene Destillirblase gebracht, in welcher es mittelst Dampf auf etwa 1160 erhitzt wird, so lange als noch Wasser abdestillirt. Hierauf erhöht man die Temperatur der Blase auf 1600 und nach 2 bis 3 Stunden auf 1820. Diese Temperatur erhält man so lange, als die Farbe des Gemisches noch intensiver wird. Die in der Blase zurückgebliebene syrupdicke Masse wird mit Wasser destillirt. um das freie Anilin wieder zu gewinnen; aus der wässrigen Lösung wird der Farbstoff mittelst Kochsalz gefällt. Nach einem anderen Verfahren bringt man, um Anilinroth darzustellen, 1 Aequiv. schwefelsaures oder salzsaures Anilin mit 2 Aequiv. Wasser, 3 Aequiv. Anilin und 1 Aequiv. arseniger Säure in der nämlichen Destillirblase zusammen und führt die Operation in derselben Weise durch.

Crosley<sup>3</sup>) erhielt, als er eine weingeistige Lösung von Disulfophenylcarbamid, das aus Anilin und Schwefelkohlenstoff sich bildet, vorsichtig mit Salpetersäure behandelte, eine prächtig purpurfarbige Lösung, welche Wolle, Seide und Baumwolle direkt färbte. Nebenbei bildet sich ein braunes Harz, welches in Benzol gelöst und gleichfalls mit Salpetersäure behandelt, eine citronengelb färbende Substanz liefert.

H. Schiff<sup>4</sup>) macht Mittheilungen über farbige Reaktionen des Naphtylamins<sup>5</sup>), die eine kritische Zusammenstellung alles dessen ausmachen, was in den letzten drei Jahren über die Naphtalinfarbstoffe veröffentlicht worden ist. Naphtalingelb<sup>6</sup>)

<sup>1)</sup> A. Dollfus, Bullet. de la société industrielle de Mulhouse 1863, Avril p. 189; Dingl. Journ. CLXVIII p. 465; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1452.

<sup>2)</sup> C. G. Williams, London Journ. of arts, 1863 Nov. p. 288; Dingl. Journ. CLXX p. 442.

<sup>3)</sup> Crosley, Répert. de chim. appl. 1863 p. 8; Polyt. Centralbl. 1863 p. 490.

<sup>4)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864 p. 122—130.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1861 p. 542-552.

<sup>6)</sup> Vergl. Jahresbericht 1859 p. 489 u. 1860 p. 486.

stellt man nach W. E. Newton<sup>1</sup>) dar, indem man 100 Th. Naphtalin einige Stunden lang mit einer Mischung von 200 Th. Wasser und 20 Th. Salpetersäure von 340 B. kocht und die von der Mutterlauge getrennten Krystalle mit kochendem Wasser behandelt, welches mit 5 Proc. Ammoniak versetzt ist. Die filtrirte Lösung soll ohne weiteres zum Färben angewendet werden.

H. Schiff<sup>3</sup>) bestimmt die Intensität der Anilinfarben mittelst des Spektroskops.

H. Vohl3) beschreibt folgende Methode der Darstellung des Nitrobenzols im Grossen 4). Wenn man das käufliche Benzol mit rauchender Salpetersäure zusammenbringt, so erhält man bekanntlich Nitrobenzol, jedoch hört man allgemein die Klage, dass die ersten Portionen des Destillats bei der Rektifikation einen höchst unangenehmen Beigeruch haben und deshalb von den Parfümeurs nicht angenommen werden. Das Auftreten dieses höchst unangenehm riechenden Stoffes rührt von einem Gehalte an schwefelhaltigem Oel in dem ersten Benzol her, und muss, soll das künstliche Bittermandelöl von gutem Geruche sein, vorher daraus entfernt werden. bewerkstelligen, wird das käufliche Benzol der Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt zwischen 82 und 830 C. gestiegen ist; man hat alsdann im Destillate den schwefelhaltigen Körper und im Rückstande ziemlich reines Benzol. Jener Körper wird nun nach der bekannten Weise nitrirt, alsdann mit Wasser 3 bis 4 Mal gewaschen und nachdem man zuletzt einige Procente kohlensaures Natron hinzugesetzt hat, um die letzten Spuren der Salpetersäure zu neutralisiren, mit Wasserdampf abgeblasen. Die ersten Portionen des Destillats enthalten nur noch Spuren dieses schwefelhaltigen Oels, das andere nachfolgende Destillat ist reines Nitrobenzol. Um keinen Verlust durch die Löslichkeit des Nitrobenzols in Wasser zu erleiden, ist der Apparat so eingerichtet, dass das mit übergehende Wasser in den Dampfentwickler zurücksliesst und so mit einer geringen Quantität Wasser unbegrenzte Mengen Nitrobenzol abdestillirt werden können. Mit 100 Gewichtstheilen Wasser, die in Dampf von atmosphärischer Spannung verwandelt werden, kann man 16,178 Gewichtstheile Ni-Die in dem Wasser gelöste Menge Nitrotrobenzol abblasen.

<sup>1)</sup> W. E. Newton, London Journ. of arts, 1863 Dec. p. 349; Dingl. Journ. CLXXI p. 72.

<sup>2)</sup> H. Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate; Berlin 1864 p. 131.

<sup>3)</sup> H. Vohl, Dingl. Journ. CLXVII p. 458; Polyt. Notizbl. 1863 p. 138; Polyt. Centralbl. 1863 p. 702; Répert. de chimie appl. 1863 p. 261.

<sup>4)</sup> Vergl. Jahresbericht 1862 p. 578.

benzol beträgt 0,183 Proc., die sich durch Kochsalz wieder abscheiden lässt.

A. Kremer<sup>1</sup>) bereitet Anilin auf folgende Weise: Nitrobenzol wird durch Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub ohne Gegenwarf einer Säure oder eines Alkalis, in Anilin umgewandelt nach der Gleichung

 $C_{12}H_5NO_4 + 6 Zn + 2 HO = 6 ZnO + C_{12}H_7N.$ 

Zinkstaub ist das Produkt, welches bei der Darstellung des Zinkes zuerst übergeht, und enthält 80-95 Proc. feinzertheiltes Zink und ausserdem Zinkoxyd. Als Apparat dient eine Retorte, die mit einem aufwärts und einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist. An dem Rohr, welches die Retorte mit dem aufwärts gerichteten Kühler verbindet, befindet sich ein kleines abwärts gerichtetes mit einem Hahn verschliessbares Probirrohr, um die zurückfliessenden Produkte von Zeit zu Zeit untersuchen zu können. In die Retorte bringt man 2-21/e Theile Zinkstaub, 5 Theile Wasser, und zuletzt 1 Theil Nitrobenzol, und erwärmt gelinde. Es beginnt eine lebhafte Einwirkung. die alsbald nachlässt. Später verstärkt man das Feuer, so oft die Masse stark siedet. Wenn das erhaltene Produkt sich in verdünnter Salzsäure vollständig löst, ist die Umwandlung beendigt. Die Destillationsprodukte werden dann in den abwärts gerichteten Kühler ge-Von 100 Th. englischem Nitrobenzol wurden 63-65 Th. Anilin erhalten, reiner als es bis jetzt im Handel vorkam. Wasserstoff reducirtes Eisen reducirt das Nitrobenzol langsamer als Zinkstaub.

H. Vohl<sup>2</sup>) stellt Anilin im Grossen aus dem Nitrobenzol durch Behandeln desselben mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung dar. Es wird in einem Destillirgefässe starke Kali- oder Natronlauge mit Traubenzucker und Nitrobenzol zusammengebracht. Nach einiger Zeit erhitzt sich die Masse bedeutend und es treten alsbald Dämpfe von Anilin und Nitrobenzol auf. Man bläst nun, nachdem die Wärme nicht mehr zunimmt, Wasserdampf in den Apparat, wodurch alles Anilin mit den Wasserdämpfen farblos übergeht. Das Destillat giebt man nochmals in die Blase zurück (um die letzten, der Reduktion entgangenen Theilchen von Nitrobenzol in Anilin zu verwandeln) und destillirt wieder vermittelst Wasserdämpfen ab. Da das Wasser eine



<sup>1)</sup> A. Kremer, Dingl. Journ. CLXIX p. 377; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 254; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1517; Polyt. Notizbl. 1863 p. 316.

<sup>2)</sup> H. Vohl, Dingl. Journ. CLXVII p. 457; Répert. de chim. appl. 1863 p. 261; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 70; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 303; Polyt. Centralbl. 1863 p. 624; Polyt. Notizbl. 1863 p. 139.

beträchtliche Menge Anilin gelöst enthält, so muss man, um keinen Verlust zu erleiden, entweder Kochsalz oder Glaubersalz zu dem Wasser setzen, wodurch alles Anilin sofort abgeschieden wird. Die Angabe von Krieg, dass man überhitzte Wasserdämpfe zur Destillation des Anilins bedürfe, ist grundlos; ein Dampfstrahl von höchstens 1½ Atmosphärendruck reicht hin, das Anilin bis auf das letzte Atom abzublasen. Auch hat der Verf. zur Reduktion des Nitrobenzols den Rohrzucker angewandt, jedoch mit minderem Erfolg. In einer späteren Abhandlung will der Verf. den bei dieser Operation zu verwendenden Apparat u. s. w. angeben.

R. Wagner<sup>1</sup>) empfiehlt zur Reduktion des Nitrobenzols das Kupferoxydul-Ammoniak.

#### Literatur.

1) H. Dussance, Treatise on the colouring matters derived from Coal-tar, Philadelphia 1863.

Der Verf. giebt in der vorliegenden, gegen 12 Bogen starken Brochüre eine geschichtliche Erläuterung der aus dem Kohlentheer darstellbaren Farbstoffe. Die neueren Entdeckungen Hofmann's, dass die "Anilinfarben" keine vom Anilin abgeleiteten Verbindungen sind — Entdeckungen, die den Standpunkt der "Anilinfrage" verrücken müssen, sind von dem Verf. nicht berücksichtigt worden.

2) V. Kletzinsky, Ueber das Anilin, Wien 1863, Verlag des Vereins "Merkur".

Eine ausführliche Abhandlung über die Theerfarben, die der Verf. am 4. November 1863 im Verein "Merkur" in Wien vortrug.

# Anhang zu den Theerfarben.

Chinolin-und Lepidinblau<sup>2</sup>). A. W. Hofmann<sup>3</sup>) zeigte in einer seiner ersten Abhandlungen über die Bestandtheile des Steinkohlentheers, dass das von Runge<sup>4</sup>) in dem Theer gefundene basische Oel, das Leukol, identisch sei mit dem Chinolin, welches von Ch. Gerhardt<sup>5</sup>) bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cinchonin erhalten worden war. Trotz der Gleichheit in der Zusammensetzung unterschied sich das Chinolin vom Leukol dadurch, dass es gefärbte

<sup>1)</sup> R. Wagner, d. Jahresbericht p. 368.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 485; 1861 p. 552; 1862 p. 564.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Annal. der Chemie u. Pharm. XLVIII p. 37.

<sup>4)</sup> Runge, Poggend. Annal. XXXI p. 68. 5) Ch. Gerhardt, Revue scientif. X p. 186.

Produkte bildete, die das letztere nicht gab. Das sogenannte Chinolinblau, das gegenwärtig ausschliesslich aus dem Cinchonin dargestellt wird, gehört daher nur uneigentlich zu den Theerfarben. A. W. Hofmann<sup>1</sup>) giebt über diesen blauen Farbstoff folgende Notizen. Entdeckung der blauen Derivate des Chinolins und seiner Homologen datirt aus dem Jahre 1856; G. Williams hatte von neuem die Untersuchung dieser Basen unternommen und wurde durch die bei der Zersetzung des Jodürs des Methylleucolylammoniums durch Silberoxyd auftretende schöne Blaufärbung zur Entdeckung des neuen Farbstoffs geführt. Der Genannte zeigte ferner, dass diese durch die Einwirkung der Jodüre der Alkoholradikale auf die Basen der Chinolinreihe entstehenden Verbindungen bei Anwendung von Jodamyl am schönsten gefärbt sind, und beschrieb die Darstellung dieses Körpers, welcher bald darauf unter dem Namen Cyanin in den Handel kam. ist die Farbe dieser Substanz mindestens ebenso vergänglich als schön, und die Hoffnungen auf eine praktische Anwendung des Farbstoffs haben sich bis jetzt noch nicht erfüllt, trotzdem die Société industrielle in Mühlhausen einen Preis von 10,000 Fr. für die Entdeckung eines Mittels zur Fixirung desselben ausgesetzt hat. Das von Ménier dargestellte und in London 1862 ausgestellt gewesene Cyanin bildet prismatische Krystalle, welche einen metallgrunen Glanz mit goldgelbem Reflex zeigen; durch letzteren und durch die Krystallform unterscheiden sich dieselben von dem essigsauren Rosanilin. Sie sind beinahe unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; die Lösung ist prächtig blau und zeigt auf der Oberfläche Kupferglanz; Säuren zerstören die Farbe, Ammoniak und die fixen Alkalien scheinen nicht einzuwirken, nach einiger Zeit jedoch entsteht ein tief blauer Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird. Die grünen Krystalle sind das Jodür einer Base; das Jod wird sehr fest gehalten, indessen lässt sich durch Silberoxyd aus der in Alkohol gelösten Verbindung die Base frei machen oder durch Brom- oder Chlorsilber das Bromür oder Chlorür derselben darstellen. Die durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigte Formel der Verbindung ist C60H39N2J. Eine geringe Abweichung der berechneten Werthe von den gefundenen liess den Verf. jedoch vermuthen, dass eine Basis mit einem geringeren Kohlenstoffgehalt beigemengt sein möge, und in der That wurden durch fraktionirte Fällung mit Platinchlorid zwei Salze erhalten, von denen das eine der obigen Formel entsprach, das andere die Zusammensetzung

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Compt. rend. LV p. 849; Bullet. de la sociétéchim. 1863 p. 99; Zeitschrist für Chemie u. Pharm. 1863 p. 36; Dingl. Journ. CLXVIII p. 135; Chem. Centralbl. 1863 p. 353; Polyt. Centralbl. 1863 p. 477.

 $C_{56}H_{35}N_2J$  hatte. Die Menge des letzteren war nur sehr gering. Die beiden Basen deriviren vom Lepidin  $C_{20}H_2N$  und vom Chinolin  $C_{18}H_7N$ ; dies wird dadurch bestätigt, dass schon Williams in seiner Mittheilung angiebt, das Chinolin brauche zur Hervorbringung jener Reaktion nicht rein zu sein, und dass ferner der Verf. in dem rohen Destillationsprodukte des Cinchonins aus der Fabrik von Ménier Lepidin und Chinolin leicht nachweisen konnte.

Zur Erklärung des Vorgangs bei der Bildung des neuen Jodürs muss man zwei Phasen annehmen, zuerst die Vereinigung des Lepidins und Jodamyls zu Jodamyllepidylammonium:

 $C_{20}H_{9}N + C_{10}H_{11}J = C_{30}H_{20}NJ$  und sodann die Vereinigung zweier Moleküle des letzteren zu einem unter Austritt von einem Atom H und J durch die Einwirkung des Kalis:

$$\underbrace{{}^{2}C_{30}H_{20}NJ}_{\text{Amyllepidinjodür}} + \text{KO, HO} = \underbrace{C_{60}H_{39}N_{2}J}_{\text{Cyanin}} + \text{KJ} + 2\text{HO}.$$

Die grünen Krystalle lösen sich leicht in verdünnter kochender Jodwasserstoffsäure; die farblose Lösung setzt beim Erkalten schöne gelbe Nadeln von Ceo H32 N2J, JH ab. Dieses Diacid der neuen Basis ist isomer mit dem Jodamyllepidylammonium, unterscheidet sich aber vielfach von diesem. Es löst sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung; bei der Behandlung mit warmem Wasser oder Alkohol oder beim Trocknen bei 1000 entsteht die blaue Verbindung, das Monacid, wieder. Diese leichte Zersetzbarkeit der Polyacide hat es mit dem Rosanilin gemein. Bei Behandlung des Jodürs mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verschwindet die Farbe und es entstehen krystallisirende Verbindungen, in denen sowol Jod als Chlor, beziehentlich Brom enthalten ist. Digerirt man das grüne Jodür, in der wässerigen oder alkoholischen Lösung in Salzsäure, mit Chlorsilber, so fällt alles Jod als Jodsilber aus, und die blaue Lösung setzt beim vorsichtigen Verdampfen grüne, metallisch glänzende Prismen des Chlorürs -C<sub>60</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>Cl ab. Beim Lösen dieses Chlorürs in Salzsäure und Eindampfen im leeren Raume bilden sich strohgelbe Nadeln des Diacids, das sehr wenig Stabilität besitzt und der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes zu Folge die Formel C<sub>60</sub>H<sub>89</sub>N<sub>2</sub>Cl, ClH hat. man das grüne Monojodid, so schmilzt es zu einer blauen, kupferroth schillernden Flüssigkeit, und hierauf destillirt ein Gemenge von Lepidin und Jodamyl über, deren Vereinigung zu Jodamyllepidylammonium man dadurch verbütet, dass man die Destillationsprodukte in Salzsäure auffängt; zugleich entweicht ein mit leuchtender Flamme brennendes Das letztere wurde vom Verf. condensirt und am Siedepunkt als Amyl erkannt. Der Verf. konnte hierbei bestätigen, dass in dem

Cyanin, wie schon oben erwähnt wurde, zwei homologe Glieder entbalten waren; er destillirte nach Entfernung des Jodamyls die Chloride der flüchtigen Basen mit Kali und fand, dass in den ersten Portionen des Destillats Chinolin, in den letzten Lepidin enthalten war.

## Gelbe Pflanzenfarbstoffe.

P. Bolley 1) macht Mittheilungen über den gelben Farbetoff des Fisetholzes (von Rhus cotinus). Seit Chevreul hat Niemand sich mit dem Farbstoff dieses nicht unwichtigen Farbmaterials befasst; es wurde in der Praxis in ähnlichem Sinne wie das Gelbholz gebraucht, obschon man schon lange auf den Unterschied mehrerer Reaktionen, welche die Abkochungen der beiden Holzarten liefern, aufmerksam wurde. Chevreul unterscheidet 1) einen gelben Farbstoff, den er Fisettin (auch Fisettinsäure) nannte, und beschreibt denselben als aus gelben krystallinischen Nadeln bestehend, 2) einen rothen Farbstoff, von welchem er aber unentschieden lässt, ob dies ein präexistirender Körper oder nur das veränderte Fisettin sei. Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des wässerigen Extraktes des Fisetholzes bleibt, mit starkem Weingeist behandelt, bis dieser fast farblos abläuft, so bleibt eine Masse zurück, die sich grösstentheils mit bräunlichrother Farbe in Wasser löst; sie enthält den rothen Farbstoff, auf dessen Untersuchung vorläufig nicht eingegangen wurde. Die weingeistige Lösung liefert nach dem Concentriren, auf Zusatz von Wasser, eine gelbe Fällung von krystallinischem Aussehen. - Es diente zur Darstellung dieses gelben Farbstoffs der blassgelbe Bodensatz, der sich in mehreren Flaschen käuflichen Fisetholzextraktes, dessen Reinheit unzweifelhaft war, in einige Linien hoher Schichte gebil-Mylius sammelte diesen aus kleinen Nädelchen bestehenden Bodensatz auf Leinen und presste ihn, nachdem er einige Zeit mit kaltem Wasser gewaschen war, ab. Der Pressrückstand wurde mit Wasser zweimal ausgekocht und heiss filtrirt. Was sich nach dem Erkalten ausschied, wurde mit stark verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt und das beim Erkalten Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen, um von Salzsäure zu befreien. Rückstand wurde aufs Neue in heissem Weingeist aufgenommen, filtrirt, mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Es war am Boden der Schale ein blassgelber Niederschlag zu sehen, der aus feinen Nadeln bestand; da sich derselbe beim Trocknen in höherer Temperatur an den Rändern grünlich fürbte, wurde er mehrmals in Weingeist gelöst

<sup>1)</sup> P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864 p. 18; Dingl. Journ. CLXXI p. 454.

und mit Wasser gefällt, bis diese Erscheinung sich in nur noch sehr unbedeutendem Maasse zeigte. Der Körper, welcher so erhalten wurde, besteht aus feinen gelben Krystallnadeln, deren Lösung mit Bleizuckerlösung einen hochorangerothen Niederschlag giebt. Nach längerem Trocknen bei 1100 C. im Luftbad wurde eine Elementaranalyse gemacht. Es lieferten 0,262 Grm. Substanz 0,0950 Grm. Wasser und 0.580 Grm. Kohlensäure; dies entspricht in 100 Theilen C = 60,32, H = 3,99: Die Krystallform, die Farbe, die geringe Löslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol, die charakteristische Reaktion auf Bleizucker und endlich die Zusammensetzung lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Quercetin sei, für welches Stein als Mittel von fünf Analysen fand C = 59.664 Proc., H = 3.942 Proc. Die Sache wäre insoweit vollkommen aufgeklärt: eigenthumlich ist jedoch, dass diese Substanz, gelöst und mit einem Alkali versetzt, schnell roth wird und dass die Fällung derselben mit Zinnchlorur mehr orange ist, während das Quercetin aus Quercitrin und Gelbbeeren u. s. w. eine mehr weingelbe Fällung erzeugt. schreibt dies schwer davon trennbaren Spuren des rothen Farbstoffes zu, über dessen Natur er sich später aussprechen will. hat der Verf. den aus dem wässerigen Extrakt gebildeten Absatz mit verdünnter Salzsäure behandeln lassen, wodurch Spaltung erfolgen musste, wenn etwa ein Glycosid in dem Holz präexistirt, weil er in die bestehende Diskussion über Quercitrin, das Stein'sche Melin, Morin u. s. w. nicht einsprechen wollte. Es war sein nächster Zweck, zu constatiren, dass das Quercetin, das in so vielen in der Farberei gebrauchten gelben Farbmaterialien fertig gebildet ist oder durch Spaltung daraus gewonnen werden kann, auch in diesem Holze auftritt.

W. Stein bemerkt in einer Abhandlung über die gelben Pflanzenfarbstoffe 1): "Wenn man erwägt, dass die gelbe Farbe des Strohs übrig bleibt, nachdem die grüne Farbe des jungen Stengels verschwunden ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass das Melin, oder ein Glied der Melingruppe, die Grundlage des Phytochlors bildet und dass das Gelb der herbstlichen Blätter entweder mit dem Strohfarbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls zur Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch mehr an Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht werden kann durch Hinzufügung des Safflorgelbs, des Morindins, des Morindons und des Gentianins, welche ganz unzweifelhaft hierher gehören. Das Erstere ist nach Schlieper's Analyse offenbar unkrystallisirtes Melin." P. Bolley<sup>2</sup>) macht hierzu folgende Bemerkungen:

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 590.

<sup>2)</sup> P. Bolley, Schweiz, polyt. Zeitschrift 1864 p. 18; Dingl. Journ. CLXXI p. 455.

Wagner, Jahresber, IX.

Die Angabe Schlieper's 1), dass die wässerige Lösung des Safflorgelbs nicht lange an der Luft stehen kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, indem sich alsbald eine in Wasser unlösliche, dagegen in Alkohol lösliche Materie absetzt, hatte Verf. mehrmals als richtig zu erkennen Gelegenheit gehabt. Da weder die Löslichkeit in Wasser, noch die Veränderlichkeit der wässerigen Lösung an der Luft mit den Eigenschaften des Pflanzengelbs, das in der Raute, den Gelbbeeren, dem Sanddorn, Kappern u. s. w. aufgefunden worden ist. stimmt, so hat der Verf. v. Zintl aus Prag aufgefordert, den gelben Farbstoff des Safflors nach Schlieper's Vorschrift darzustellen und dessen Eigenschaften genauer zu ermitteln. Schlieper hat nur eine Analyse eines Bleiniederschlags gemacht und als mittleren Bleioxydgehalt darin gefunden 63.57 Proc. Die nach Schlieper's Vorschrift erhaltene Bleiverbindung zeigte einen Bleioxydgehalt von 62,5. Verf. hielt es für das am leichtesten zum Ziele führende Mittel, die beiden Farbstoffe mit einander zu vergleichen, dass die Spaltung versucht werde. Das längere Zeit mit verdünnter Säure behandelte und wieder von Säure befreite gelbe Pigment gab nach der Concentration einen schmutzig braungrünen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als kleine unregelmässige Körnchen erwies und keine Andeutung von Krystallisation zeigte. Die Flüssigkeit liess keine Spur von Glykose durch die Kupferreaktion entdecken. Der wieder gelöste bräunliche Farbstoff lieferte mit Thonerde- und Zinklösungen schmutzige, mehr grünbraune als gelbe Niederschläge. Die für das Quercetin so sehr charakteristische Bleireaktion, der orangerothe Niederschlag, blieb ebenfalls aus. Wenn demnach als Grundlage der Annahme, dass Safflorgelb und Phytomelin identisch seien, nur die Aehnlichkeit der Zusammensetzung übrig bleibt, so ist dieser bei Körpern, deren Aequivalent aus Verbindungen nicht bestimmt werden kann, und zumal bei Kohlehydraten, wol weniger Gewicht beizulegen. Die beiden Farbstoffe sind jedenfalls nicht identisch.

H. Hlasiwetz und L. Pfaundler<sup>2</sup>) beschäftigten sich mit der Untersuchung der von R. Wagner entdeckten Verbindungen, des Morins und der Moringerbsäure. Wir verweisen auf die Abhandlung und heben hier nur hervor, dass das Morin im nahen Zusammenhange mit dem Phloroglucin steht (welches auch aus Quercetin dnrch Zersetzung mit Kalihydrat sich bildet). Die Moringerbsäure, von den Verfassern Maclurin (von Macluria tinctoria) genannt, erhält

<sup>1)</sup> Schlieper, Annal. der Chemie u. Pharm. LVIII p. 362.

<sup>2)</sup> H. Hlasiwetz und L. Pfaundler, Wien. Akad. Berichte XLVIII; Journ. f. prakt. Chemie XC p. 445; Ann. der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 351; Chem. Centralbl. 1863 p. 1073.

in wasserfreiem Zustande die Formel C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>. Beim Behandeln desselben mit concentrirter Kalilauge zerfällt das Maclurin in Phloroglucin und in eine Säure, die Protokatechusäure zu sein scheint:

$$\frac{C_{26} H_{10} O_{12}}{Maclurin} + 2 HO = \frac{C_{12} H_6 O_6}{Phloroglucin} + \frac{C_{14} H_6 O_8}{Protokateckusaure}$$

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure bildet sich bekanntlich Rufimorsäure, welche, wie spätere Untersuchungen Wagner's nachgewiesen haben, der Rufigallussaure Robiquet's nahe verwandt ist. P. Bolley 1) hat unter O. Meister's Beihilfe einige Versuche angestellt, die beweisen sollen, dass Rufimorsäure und die Carminsäure de la Rue's verschiedene Substanzen seien. R. Wagner hebt bei dieser Gelegenheit hervor, dass der wasserfreien Rufimorsäure die Formel C16H6O8 zukomme und dass sie homolog mit der Rufigallussäure C14 H4 O8 sei. W. Stein 2) theilt die Resultate seiner Untersuchung über das Morin und das Paracarthamin mit, H. Hlasiwetz3) über das Quercitrin. Die Untersuchungen beider sind noch nicht zum Abschluss gelangt. Fr. Weil4) berichtet über ein neues Farbenmaterial zum Gelbfärben aus Montevideo, aus Wurzelstücken von citronengelber Farbe bestehend, das in der Woll- und Seidenfärberei den Wau mit Vortheil ersetzen könnte, sich von dem Wau dadurch unterscheidet, dass er Baumwolle nicht färbt, und sich von dem Gelbholz durch die Haltbarkeit seiner Farbe auszeichnet.

A. W. Hofmann<sup>5</sup>) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Beschreibung der Darstellung des Carthamins.

## Krapp.

Fr. Weil<sup>6</sup>) berichtet über eine neue Sorte Krapp von Montevideo. Er erscheint in kleinen Stückchen dünner Wurzeln; die Stückchen sind 1 bis 2 Millim. dick und 6 bis 10 Millim. lang und

<sup>1)</sup> Bolley, Dingl. Journ. CLXXI p. 457.

<sup>2)</sup> W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 491 u. 493; Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863 p. 467 u. 469; Chem. Centralbl. 1864 p. 191.

<sup>3)</sup> H. Hlasiwetz, Annal. der Chemie und Pharm. CXXVII p. 362.

<sup>4)</sup> Fr. Weil, Génie industriel, 1863 Janvier p. 14; Chem Centralbl. 1863 p. 910; Dingl. Journ. CLXX p. 237.

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1963 p. 118.

<sup>6)</sup> Fr. Weil, Technologiste 1862, Dec. p. 128; Répert. de chim. appl. 1863 p. 96; Polyt. Centralbl. 1863 p. 490.

zeigen auf dem Querschnitt einen fleischrothen Holzkörper, umschlossen von einer schwachen rothen Rindenschicht und einer bräunlichen Enidermis. Aus den Resultaten der chemischen Untersuchung schliesst der Verf., dass der Farbstoff dieser Wurzeln aus Alizarin besteht und daher dieses Produkt einen neuen Krapp darstellt. Die damit vorgenommenen Färbeversuche ergaben, dass der neue Krapp wenigstens eben so intensiv und schön färbt, wie die besten Krappsorten von Avignon. Bei Baumwolle sind die mit dem neuen Krapp und Thonerdebeizen erzeugten rothen Farben reicher und lebhafter, ferner die braunen und violetten Farben mindestens eben so schön wie die des Avignon-Krapps, während der letztere jedoch ein schöneres Schwarz erzeugt. Chlorkalklösung zerstört die Farben des neuen Krapps rascher als diejenigen von Avignon-Krapp. Seide und Wolle werden gleichfalls eben so reich gefärbt; während aber die Nuancen des neuen Krapps mehr in Rosa ziehen, spielen die des Avignon-Krapps in Orange. Der Farbstoff fixirt sich sehr leicht auf Wolle und Seide, wenn man der Flotte etwas Alaun und Weinstein zusetzt; das mit Thonerdebeizen behandelte Zeug färbt sich jedoch in dem einfachen Bade bei der geeigneten Temperatur leichter aus.

Zur Prüfung des Krapps<sup>1</sup>) schlägt Thibierge<sup>2</sup>) die Anwendung einer titrirten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vor, womit der alkoholische Krappauszug gefällt wird. Aus der Farbe des Niederschlages zieht er Schlüsse (Trugschlüsse!) auf den Werth des Krappes.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der Krappfarbstoffe (Garancin, Garanceux, Pincoffin, Flaur de Garance, Krappextrakt, Azale, Kopp's Krapppräparate<sup>4</sup>) etc.).

#### Flechtenfarbstoffe.

V. de Luynes<sup>5</sup>) macht Mittheilung über die Fabrikation des Orcins<sup>6</sup>). Um die Farbstoffe aus den Flechten auszuziehen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 322; 1859 p. 501.

<sup>2)</sup> Thibierge, Répert. de chim. appl. 1863 p. 157.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, 1863 p. 114-117.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 554.

<sup>5)</sup> V. de Luynes, Bullet. de la société d'encouragement 1863 Mai p. 270; Répert. de chim. appl. 1863 p. 233; Dingl. Journ. CLXIX p. 220; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1450; Chem. Centralbl. 1863 p. 1053.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1855 p. 315; 1856 p. 316; 1858 p. 464; 1859 p. 493; 1861 p. 560.

ı

und in eine zum Transporte geeignete Form zu bringen, sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden. Der Verf. bat die von Stenhouse angegebene Vorschrift etwas modificirt und dann zufriedenstellende Resultate erhalten. Seine Methode gestattet, die farbegebenden Materien der Flechten sämmtlich in der Form von krystallisirtem Orcin von grosser Reinheit mit geringen Kosten darzustel-Nach Stenhouse macerirt man die Flechten (Roccella tinctoria, R. Montagnei, Lecanora-Arten) mit Kalkmilch, dampft die klare Lösung in einem offenen Gefässe bis auf ein Viertel des ursprünglichen Volums ein, leitet Kohlensäure hindurch, um den Kalk auszufällen, filtrirt und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit 3-4 Th. absoluten Alkohols ausgekocht und die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Nach 3-4 Tagen haben sich zahlreiche, bräunlich gefärbte Krystalle gebildet, welche man zwischen Löschpapier trocknet und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Man erhält auf diese Weise sehr gute Resultate; indessen besitzt die Methode doch einige Mängel. Der Kalk löst aus den Flechten ausser dem Farbstoffe auch noch eine gelbliche, in Säuren und Alkalien lösliche Materie auf, welche dem Orcin beigemengt Arbeitet man ferner im grösseren Maassstabe, so erhält man beträchtliche Flüssigkeitsmengen, welche viel Zeit zur Eindampfung erfordern; das Orcin verändert sich aber bei Gegenwart von Kalk und Luft, und es entsteht eine harzartige Materie in um so grösserer Menge, je länger die Verdampfung dauert, so dass man zuweilen einen dicken Syrup erhalten kann, aus welchem das Orcin nur schwierig kry-Man erlangt dann auf diese Weise keinen Vortheil vor der älteren, auf dem Ausziehen mit kochendem Wasser beruhenden Methode. Nach dem Verf. lassen sich diese Uebelstände vermeiden, wenn man die Erythrinsäure (aus welcher das Orcin entsteht) erst isolirt und hierauf durch Kalk bei Ausschluss der Luft zersetzt. Nimmt man diese Zersetzung unter höherem Drucke und bei höherer Temperatur als 1000 vor. so wird dadurch die Umsetzung wesentlich beschleunigt, ohne dass dadurch die harzartigen Materien entstehen. Die Flechten werden eine Stunde lang mit Wasser macerirt, dann mit einer kleinen Quantität gelöschten Kalkes überstreut und gut durchgerührt. Nach ungefähr einer Viertelstunde wird dekantirt und der Rückstand ausgepresst; die Behandlung mit gelöschtem Kalke und das Auspressen wird noch ein zweites Mal vorgenommen. Die erhaltene Flüssigkeit wird rasch filtrirt und mit Salzsäure im geringen Ueberschusse versetzt, wodurch alle Erythrinsäure als dicke Gallerte ausgefällt wird. Diese wird auf Zeugfilter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. waschen geht sehr rasch, wenn man beim Ausfällen der Erythrinsäure

keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt hatte. Die Ervthrinsäure wird nun in der Luft getrocknet, bis sie anfängt zu zerspringen; man bringt sie dann in einen luftdicht verschliessbaren Kessel mit gelöschtem Kalke, von welchem man etwas weniger als die berechnete nöthige Menge nimmt; wenn man zu viel Kalk zufügt, muss man den Ueberschuss später durch Kohlensäure wieder ausfällen, wodurch die Operation complicirt wird. Der Kessel wird geschlossen und 2 Stunden lang bis auf 1500 erhitzt; hierauf lässt man die Flüssigkeit mit dem suspendirten kohlensauren Kalke heraussliessen und filtrirt letzteren ab. Das Filtrat lässt man erkalten (war die Ervthrinsäure zu feucht in den Kessel gebracht worden, so lässt man das Filtrat vorher etwas eindampfen), wobei sich das Orcin in schönen, beinahe farblosen Krystallen absetzt. Die Mutterlauge enthält ausser Orcin noch eine zuckerartige Substanz. Erythrit: durch schwaches Eindampfen lassen sich beide krystallinisch erhalten. Die ausgeschiedenen Orcinkrystalle sind wasserhaltig; man kann das Volum derselben noch etwas verringern, wenn man sie bei gelinder Wärme schmilzt; sie verlieren dabei 14 Proc. ihres Gewichts an Wasser und bilden dann im wasserfreien Zustande eine harte, zerbrechliche Masse. wasserfreie Orcin löst sich eben so leicht wie das wasserhaltige im Wasser auf, und besitzt dieselben Eigenschaften wie dieses. hat sich der Verf. mit dem genaueren Studium der chemischen Eigenschaften des Orcins beschäftigt und dabei interessante Resultate bezüglich der Farbstoffe erhalten, die man daraus gewinnen kann. Diese Farbstoffe erhielt man (Robiquet, Dumas) bisher durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak auf die Flechten selbst oder auf die farbstoffliefernden Substanzen derselben; eine ammoniakalische Lösung von Orcin wird ferner auch durch Einwirkung der Luft nach einigen Tagen violett. Wendet man statt des Ammoniaks gewöhnliche Salpetersäure oder noch besser solche von 40 Grad an, indem man diese neben das Orcin stellt und die Dämpfe derselben bei gewöhnlicher Temperatur langsam einwirken lässt, so werden die Orcinkrystalle allmälig gebräunt und endlich vollständig in einen rothen Farbstoff verwandelt, welcher von dem Orcin verschieden zu sein scheint. Derselbe löst sich in Wasser. Alkohol und Aether auf, färbt ohne Beize Wolle und Seide roth, wird von Ammonisk vorübergehend, von den fixen Alkalien dauernd in einen violetten Farbstoff verwandelt, durch Säuren aber wieder hellroth gefärbt. Chlornstrium schlägt den Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung nieder, derselbe löst sich jedoch nach dem Auswaschen des Salzes wieder auf. Der Verf. ist noch mit

<sup>1)</sup> Compt. rend. LVII p. 161; Dingl. Journ. CLXX p. 237; Polyt. Centralbl. 1864 p. 140.

der Feststellung der Beziehungen dieses Farbstoffs zu dem der Orseille, des Lakmus und anderer färbender Materien beschäftigt.

A. W. Hofmann¹) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der Fabrikation der Flechtenfarbstoffe (Persio, Orseille, französischer Purpur).

## b) Färberei und Zeugdruck.

W. Crum<sup>2</sup>) bringt von Neuem Beiträge zur Theorie des Färbens der Baumwolle. Nach dem Verf. ist die Färbung der Baumwolle, wie derselbe schon früher<sup>3</sup>) hervorhob, kein chemischer, sondern ein rein mechanischer Vorgang<sup>4</sup>). Die Lösung des Pigments dringt in den Zellenraum des Baumwollenhaars und wird hier niedergeschlagen, entweder durch atmosphärische Einflüsse (Indigo) oder durch Beizen u. s. w. — Durch mikroskopische Untersuchung todter Wolle und Vergleich derselben mit unreifer glaubt der Verf. gefunden zu haben, dass sich diese vor anderer durch den Mangel an Verdickungsschichten auf der Membran der Zelle auszeichnet und dass gerade diese vermöge ihrer feinen Höhlen und Grübchen gewisse Beizen, welche Niederschläge bilden (z. B. essigsaures Eisenoxydul bei der Krappfärberei), zurückzuhalten im Stande sind und so die Güte der Wolle bedingen<sup>5</sup>).

Sacc<sup>6</sup>) (gegenwärtig Direktor einer Kattunfabrik in Barcelona) hat gefunden, dass die sogenannte Rothbeize nicht essigsaure Thonerde, sondern eine Lösung von basischschwefelsaurer Thonerde in Essigsäure sei. Dum as macht von dieser Entdeckung der Société d'encouragement Mittheilung. — (Ist denn den Herren Dum as und Sacc die klassische Untersuchung von Köchlin-Schouch<sup>7</sup>) über die Rothbeize nicht bekannt, in welcher gezeigt wird, dass durch direktes Auflösen von basischschwefelsaurer Thonerde in Essigsäure

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 117.

<sup>2)</sup> W. Crum, Journ. of the chemic. Society (2) 1863 I p. 1; Chem. Centralbl. 1863 p. 927.

<sup>3)</sup> Vergl. Phil. Magaz. (3) XXXV p. 344; Annal. der Chemie u. Pharm. LV p. 220; Journ. f. prakt. Chemie L p. 122; Dingl. Journ. CXV p. 145.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1859 p. 515.

<sup>5)</sup> Eine Beleuchtung der Theorie von W. Crum findet sich in Persoz, Traité de l'impression de tissur, II p. 139.

<sup>6)</sup> Sacc, Bulletin de la société d'encouragement, 1863 p. 251.

<sup>7)</sup> Bulletin de la société industrielle de Mulhouse (1828), Tome I No. 5 p. 277.

Rothbeize dargestellt werden kann? Oder die Versuche von Persoz über den nämlichen Gegenstand?) 1)

A. W. Hofmann<sup>2</sup>) giebt in seinen Berichten über die Chemikalien der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 eine Schilderung der Murexidfärberei<sup>3</sup>) (wobei hervorgehoben wird, dass das vos H. Hlasiwetz<sup>4</sup>) bei der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäurzerhaltene isopurpursaure Ammoniak in der That Murexid ist. Letzteres würde dadurch zu den Theerfarben gezählt werden können).

Th. Parker<sup>5</sup>) liess sich eine Methode des Färbens gemischter Gewebe (aus Baumwolle und Wolle, Mohair, Alpaka etc. für England) patentiren. Er unterwirft die Gewebe zunächst einem Waschprocess, setzt sie dann zwei Stunden lang der Einwirkung von schwefliger Säure aus und lässt sie von da aus durch heisses Wasser und dann durch Walzen hindurchgehen, wodurch das überschüssige Wasser ausgepresst wird. Hierauf gelangen die Gewebe in die heisse Farbeflotte und dann durch zwei Walzen. Nachdem das Ausfärben in der Flotte und das Auspressen so oft wiederholt worden, bis das Gewebe die gewünschte Nüance erlangt hat, trocknet man es durch einen mit Dampf geheizten Cylinder.

Nach der deutschen Musterzeitung 6) lässt sich Anilinroth und Anilinviolett auf Baumwolle mittelst Thonerde-Natron 7) befestigen. Man weicht die Baumwolle zunächst in einem Natronlaugenbad von 4 bis 50 B. 10 bis 12 Stunden lang, bringt sie dann eben so lange in Thonerde-Natron und taucht sie schliesslich in eine heisse Salmiaklösung, um die Thonerde zu fixiren. Das Ausfärben geschicht in einer bis auf 50 bis 60° C. erwärmten Lösung von Anilinviolett oder Anilinroth. Anilinblau auf Wolle wird mittelst Alaun und Weinstein fixirt (per Kilogr. Wolle 180 Grm. Alaun und 30 Grm. Weinstein); will man eine blaue Farbe ohne röthlichen Schein, so digerirt man den blauen Farbstoff mit schwachem Spiritus, filtrirt und löst erst den Rückstand in starkem Spiritus, welche Lösung dann zum Färben Anwendung findet. Auf ähnliche Weise färbt man Anilinblau auf Seide.

<sup>1)</sup> Wagner, Handbuch der Technologie, Bd. IV p. 502.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863 p. 119.

Jahresbericht 1859 p. 494.
 Jahresbericht 1861 p. 536.

<sup>5)</sup> Th. Parker, London Journ. of arts, 1863 March p. 135; Dingl. Journ. CLXIX p. 475; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1175.

<sup>6)</sup> Deutsche Musterzeitung 1863 Nr. 1; Dingl. Journ. CLXVIII p. 464 u. 465.

<sup>7)</sup> Jahresbericht 1862 p. 306 u. 308.

Nach einem neuen Verfahren von Perkins 1) erfolgt das Drucken und Färben mit Theerfarben mit arseniger Säure und deren Verbindungen, und mit Thonerde. Zum Drucken wird empfohlen arsenigsaures Natron, essigsaure Thonerde und Farbstoff, gemischt oder auch einzeln angewendet, worauf die Waare gedämpft wird. Die Verdickung der Lösung geschieht ganz auf gewöhnliche Weise mit Gummi, Dextrin etc.

Ueber das Drucken und Färben mit Indigo bringt das Breslauer Gewerbeblatt 2) folgende Notiz: Die ehedem übliche Operation bestand darin, den fein pulverisirten Indigo mit Operment oder Zinnchlorur und kaustischem Alkali zu mischen, die so erhaltene Lösung von reducirtem Indigo zur Vermeidung der Oxydation in einer Atmosphäre von Leuchtgas aufzudrucken und dann der Oxydation auszusetzen. Die von Fritsche angegebene Reduktionsmethode ist jetzt von J. Leese praktisch zum Drucken verwendbar gemacht worden. Der feingepulverte Indigo wird mit Traubenzucker, Kalk, kaustischer Soda und Gummiwasser in der Kälte innig gemischt, wo die Substanzen wenig aufeinander reagiren. Nach dem Drucken führt man das Stück durch einen mit Dampf gefüllten Kasten, wo dann binnen 30 bis 60 Sekunden die vollständige Reduktion des Indigos erfolgt, der sich nun beim Hängen an der Luft oder beim Eintauchen in eine oxydirende Flüssigkeit, z. B. eine Auflösung von Kupfervitriol, wieder oxydirt und auf der Faser befestigt. Will man bei gewöhnlichem Küpenblau aus einer Eisenvitriolküpe weisse Muster darstellen, so wird eine sogenannte Reservage vorher aufgedruckt, die aus einer verdickten Auflösung von Kupfervitriol besteht. Indem dieses Salz das mit der Faser in Berührung tretende Indigweiss sofort oxydirt und in Indigblau zurückführt, wird die feste Verbindung mit der Faser an dieser Stelle vollständig gehindert. Nachträglich werden dann die Zeuge durch verdünnte Schwefelsäure genommen, um das Indigblau durch Entfernung des abgesetzten Eisenoxyds zu schönen; es löst sich dann auch das gebildete Kupferoxydul wieder auf. In der Fabrik von Leese wird das Kupfer daraus wieder durch Eisenabfälle niedergeschlagen, um daraus von neuem Kupfervitriol darzustellen. Um eine Idee von der Ausdehnung derartiger Fabrikationen in England zu geben, führt der Verf. nur an, dass die dadurch bewirkte Ersparniss bei einer einzigen Firma jührlich 3000 Pfd. Sterl. beträgt. In den erschöpften

<sup>1)</sup> Deutsche Industriezeitung 1863 p. 192; Dingl. Journ. CLXIX p. 318; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 163; Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 271; Polyt. Centralbl. 1863 p. 971; Répert. de chim. appl. 1863 p. 278.

<sup>2)</sup> Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 7; Dingl. Journ. CLXIX p 319 Schweiz, polyt. Zeitschrift 1863 p. 164; Polyt. Centralbl. 1863 p. 972.

Eisenvitriolküpen bleibt eine grüne flockige Substanz zurück, die Calvert als eine Verbindung von Eisenoxyd und Indigblau erkannte. Um den Indigo daraus zu gewinnen, sammelte man den Absatz, zog daraus den Kalk durch verdünnte, das Eisenoxyd durch concentrirte Salzsäure aus, und erhielt so eine beträchtliche Menge reinen Indigblaues wieder, das unmittelbar zum Färben benutzt werden konnte.

Die deutsche Musterzeitung 1) berichtet über mechanisch befestigte Farben in der Druckerei. Das Verfahren besteht darin, dass man mittelst eines Firnisses unlösliche Farben wie Musivgold. Bronzepulver, Chromchlorid, Chromgelb, Eisenglanz, Ultramarin. Schweinfurter Grün und Scheerwolle auf der Oberfläche des Gewebes befestigt. Man bedruckt den Stoff mit einem trocknen Firniss, welcher durch Wärme wieder hinlänglich flüssig gemacht werden kann, um den pulverförmigen Körper anzunehmen und beim Erkalten festzuhalten. Nachdem also der Firniss aufgedruckt worden ist, lässt man den Stoff über eine heisse Walze laufen und siebt zu gleicher Zeit das Färbepulver darauf, oder bringt es mittelst eines Druckertuches, welches mit dem Zeuge zugleich um die Walze läuft, mit dem Firniss in Berührung. Man begreift, dass das Pulver auf diese Weise durch den Firniss festgehalten wird.

Ach. Bulard<sup>2</sup>) macht über das Aufdrucken von Anilinroth folgende Mittheilung. Die Gummiarten, welche zum Verdicken des Anilinroths beim Zeugdruck gebraucht werden, besitzen zum Theil die Eigenthümlichkeit, die rothe Farbe in eine violette umzuwandeln; und zwar schreitet die Umwandlung um so rascher vor, je länger das Gummi mit dem Anilinroth in Berührung ist. Am wenigsten wirken die weissen Sorten des Senegalgummi ein, am meisten die über Alexandrien und Marseille kommenden ägyptischen Gummisorten. Alkalien verzögern die Wirkung, ohne sie ganz aufzuheben; Eiweiss verhindert, selbst in kleiner Menge zugesetzt, die Umwandlung. Der Verf. schreibt diese Umwandlung einer in den gefärbten Sorten enthaltenen dem Catechu ähnlichen Substanz zu. welche auf das Anilinroth reducirend einwirkt und dasselbe dadurch in Anilinblau verwandelt (ebenso wie das Zinnchlorur, welches zur Bereitung des Anilinvioletts benutzt wird). Das Albumin wirkt dadurch conservirend, dass es den Gerbstoff unlöslich und somit unwirksam macht; iedoch kann nach den Versuchen des Verf. der Leim das Albumin nicht ersetzen. wie man glauben sollte.

<sup>1)</sup> Deutsche Musterzeitung 1863 Nr. 5; Polyt. Centralbl. 1863 p. 906.

<sup>2)</sup> Ach. Bulard, Répert. de chimie appl. 1863 p. 169; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 162; Dingl. Journ. CLXX p. 157; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1246.

Ch. Thierry-Mieg<sup>1</sup>) schildert in einem längeren Aufsatze die Fortschritte der Zeugdruckerei im Elsass während der letzten 10 Jahre.

A. W. Hofmann<sup>2</sup>) spricht in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 über die Kuhkothsurrogate (*Cow-dung-substitutes*) und erwähnt das Kuhkothsalz von Mercer, Prince und Blyth<sup>3</sup>), das von Bolley vorgeschlagene kieselsaure Natron und den kieselsauren Kalk Higgin's<sup>4</sup>).

Anwendung der Photographie im Zeugdruck<sup>5</sup>). C. Thierry-Mieg<sup>6</sup>) schlägt zur leichteren Uebertragung der Zeichnung auf die Holz- (oder Kupfer-) Platte vor, die Zeichnung zu photographiren, die erhaltenen Photographien auf die Platten aufzuleimen und sodann die zu vertiefenden Stellen der Platte auszuarbeiten, anstatt, wie es jetzt geschieht, die Zeichnung selbst auf den verschiedenen Platten vor dem Graviren mit der Hand zu reproduciren, welche Methode, namentlich bei grossen Zeichnungen, mühsam und zeitraubend ist. Man kann auch das positive photographische Bild sofort auf der zu gravirenden Platte selbst hervor bringen, sowie es leicht zu bewirken ist, die Photographien der Zeichnungen in verschiedenem Maassstabe herzustellen.

A. Merget<sup>7</sup>) beschreibt ein Verfahren zu galvanischem Zeugdruck, auf welches hiermit verwiesen sei, da die mangelhafte und unklare Beschreibung einen Auszug nicht gestattet.

Gaiffe 8) construirte eine Maschine zur galvanischen Aetzung von Druckwalzen. Wir verweisen auf die Abhandlung.

J. Eastwood<sup>9</sup>) liess sich eine Ausringmaschine (für England) patentiren. Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

Cailletet 10) macht Mittheilungen über die Verfälschungen des

<sup>1)</sup> Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1862, Oct. p. 431; Polyt. Centralbl. 1863 p. 576.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 100.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1855 p. 339.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1855 p. 340.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1861 p. 593.

<sup>6)</sup> C. Thierry-Mieg, Technologiste, 1863 p. 302; Polyt. Centralbl. 1863 p. 968.

<sup>7)</sup> A. Merget, Compt. rend. LVI p. 693; Dingl. Journ. CLXVIII p. 285; Répert. de chim. appl. 1863 p. 223.

<sup>8)</sup> Gaiffe, Répert. de chimie appl. 1863 p. 225.

<sup>9)</sup> J. Eastwood, London Journ. of arts 1863 Febr. p. 87; Dingl. Journ. CLXVIII p. 259; Polyt. Centralbl. 1863 p. 520.

<sup>10)</sup> Cailletet, Bullet, de la société industrielle de Mulhouse 1863 p. 371; Dingl. Journ. CLXX p. 158; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1247.

käuflichen Albumins 1) und giebt an, dass in den Handelsproben des Eiweisses der Feuchtigkeitsgehalt im Mittel 16,4 Proc. betrage und dass die unlöslichen Substanzen (Zellgewebe aus dem Ei oder bei dem Eindampfen unlöslich gewordenes Eiweiss) zwischen 1 und 64 Proc. schwanken. Der Berichterstatter hat jedoch nur 37 Proc. als höchsten Gehalt an unlöslicher Materie beobachtet. Der Verf. erwähnt ferner. dass Albumin, welches man zur Erleichterung des Eintrocknens zu Schnee geschlagen habe, seine Löslichkeit in Wasser fast ganz einbüsse; die Versuche jedoch, die von der Prüfungscommission der genannten Gesellschaft darüber angestellt wurden, ergaben nicht das gleiche Resultat, das geschlagene Eiweiss hinterliess vielmehr einen noch geringeren unlöslichen Rückstand, als das ohne diese vorangegangene Operation verdampste Albumin. Eine andere Beobachtung des Verf. wurde durch die Versuche der Commission bestätigt. man nämlich eine Lösung von Albumin längere Zeit in gelinder Wärme stehen, bis sich ein starker Geruch entwickelt, erwärmt hierauf mit kaustischem Kali, coagulirt sodann unter Zusatz von Essigsäure und Erwärmen das Albumin und filtrirt, so erhält man im Filtrat durch unterchlorigsaures Kali oder Natron einen Niederschlag, dessen Menge je nach der Dauer der Fermentation wechselt. Frisch getrocknetes Albumin wird bei gleicher Behandlung nur opalescirend. aber der Verf. diese Substanz für verändertes Eiweiss hält, ist die Commission der Ansicht, dass dieser Niederschlag aus dem bei der Fermentation löslich gewordenen Zellgewebe bestehe und dieselbe schliesst aus den darüber angestellten Experimenten und Analysen. dass bei dieser Fermentation das Albumin nicht zerstört oder verändert. sondern dass das Zellgewebe (aus dem Ei) in eine lösliche, durch Warme nicht coagulirbare Materie umgewandelt werde. Der Berichterstatter bemerkt hierbei, dass es für die Bereitung eines guten Produkts am zweckmässigsten sei, das Albumin 24 bis 36 Stunden bei gelinder Wärme fermentiren zu lassen, hierauf durch feine Siebe zu schlagen (eine Filtration würde zu langwierig, und, da eine solche erst nach Zusatz von Wasser möglich wäre, zu kostspielig für die Praxis sein) und dann einzutrocknen; das Zellgewebe wird auf diese Weise abgetrennt und das erhaltene Produkt ist völlig in Wasser löslich, während das ohne diese Vorsichtsmaassregeln eingedampfte Eiweiss eine gelatinöse Flüssigkeit giebt, die erst nach einiger Zeit brauchbar wird und fast immer die Druckwalzen verschmiert. Nach den Erfahrungen des Verf. werden als Verfälschungsmittel hauptsächlich Casein, Gummi, Dextrin und Leim benutzt. Das Casein wird mit

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 346; 1856 p. 343 u. 347; 1858 p. 209; 1860 p. 502; 1861 p. 595.

Soda oder Potasche behandelt; es giebt eingedampst ein halb durchscheinendes, zur Verfälschung sehr geeignetes Produkt. Der Leim
wird in verdünnter Essigsäure gelöst und dem Albumin beigemischt.
Der Berichterstatter fügt hinzu, dass auch Traganth zur Verfälschung
benutzt werden möge.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen¹) stellt folgende Preisfrage: Die silberne Medaille und 200 Thaler für ein Verfahren Wollgarn und Gewebe kaliblau zu färben, ohne dass die Arbeiter von den Blausäuredämpfen zu leiden haben. Das Verfahren darf nicht theurer sein, als das bisher übliche, und weder die Schönheit der Farben noch die Haltbarkeit des Fadens beeinträchtigen.

### Tinte.

Link<sup>3</sup>) giebt folgende Vorschrift zu einer tiefschwarzen neutralen Tinte. 42 Unzen Galläpfel, 15 Unzen Senegalgummi, 18 Quart Regenwasser, 18 Unzen kupferfreier Eisenvitriol, 3 Drachmen Salmiakgeist und 24 Unzen Spiritus von 90° Tr. werden in einem offenen Gefässe unter öfterem Umrühren so lange mit einander in Berührung gelassen, bis die Tinte die gewünschte Schwärze erlangt hat. Sie greift die Stahlfedern nicht an.

A. Vogel³) theilt eine Vorschrift der Bereitung von blauer Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure mit. 10 Grm. oder ²/3 Loth Eisenvitriol werden in einem Kolben mit vielem Wasser gelöst und unter Zusatz von Salpetersäure gekocht, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist, was man daraus erkennt, dass eine Lösung von rothem Blutlaugensalz davon nicht mehr blau gefärbt wird. Diese Eisenoxydlösung setzt man einer verdünnten Auflösung von 10 Grm. gelben Blutlaugensalzes hinzu und lässt den Niederschlag absetzen. Nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen ist, bringt man den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit kaltem Wasser nach und lässt vollkommen abtropfen. Den noch feuchten, nur so weit getrockneten Niederschlag, dass man ihn leicht mit dem Messer vom Filter abnehmen kann, vermengt man in einem Porcellanmörser mit 2 Grm. oder ¹/2 Loth Kleesäurekrystallen, lässt ihn 1 Stunde stehen

Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1863 p. 20.

<sup>2)</sup> Link, Chem. techn. Mittheil. XI p. 139; Dingl. Journ. CLXVIII p. 468; Jahrbuch für Pharm. XX p. 170; Polyt. Notizbl. 1863 p. 175.

<sup>3)</sup> A. Vogel, Fürther Gewerbezeitung 1863 Nr. 7; Bulletin de la société d'encouragement 1864 p. 51; Dingl. Journ. CLXIX p. 232; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1245; Polyt. Notizbl. 1863 p. 220; Jahrbuch für Pharm. XX p. 171.

und setzt nach und nach 400 Kubikeent. oder  $^{2}/_{5}$  Maass Wasser hinzu. Hierdurch erhält man eine tiefblaue Lösung, in welcher auch nach längerem Stehen kein Absatz zu bemerken ist. Es mag noch erwähnt werden, dass diese blaue Tinte durchaus keine Vermengung mit gewöhnlicher schwarzer Gallustinte verträgt, ja dass sogar eine Feder, welche nur Reste von Gallustinte enthält, zum Schreiben mit Berlinerblautinte nicht verwendet werden kann.

Lucas 1) beschäftigte sich mit Versuchen der Hervorbringung einer unzerstörbaren Schrift (leider ohne die Arbeiten von D. R. Brown?) zu berücksichtigen). Bekanntlich kann man auf die Weise eine unzerstörbare Schrift erhalten, dass man mit einer Glasfeder, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, auf festem Papier schreibt. Wird das beschriebene Papier erhitzt, so braunt sich die Schrift und diese Bräunung ist durch keine chemischen Agentien wieder hinweg zu bringen. Um die Schwefelsäure unwirksam zu machen, muss man das Papier durch Wasser oder eine alkalische Auflösung ziehen. Man hat gesagt, dass diese Methode zwar einigermassen dem Zweck entspreche, aber doch nicht vollständig genüge. zudem man mit einem so gefährlichen Dinge, wie die concentrirte Schwefelsäure sei, nicht gern täglich umgehen möge. Da es bei solcher, durch chemische Agentien unzerstörbarer Schrift vorzüglich darauf ankommt, den Kohlenstoff des Papiers selbst zur Erzeugung der Schrift zu verwenden, theils auch auf der Oberfläche des Papiers den Kohlenstoff abzulagern, der den chemischen Agentien widersteht, so kam der Verf. auf den Gedanken, da die Schwefelsäure beim Erhitzen so leicht den Zucker zersetzt und Kohlenstoff abscheidet, eine Auflösung von Zucker in verdünnter Schwefelsäure als unzerstörbare Tinte anzuwenden, und der Versuch gab ein günstiges Resultat. Zucker in 30 Gran Wasser aufgelöst, dieser Auflösung ein einziger Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt, gab dem Verf. ein Gemisch, das beim Erhitzen des beschriebenen Papiers der Forderung besser entsprach als concentrirte Schwefelsäure. Chemische Agentien wirkten bei vollkommener Verkohlung des Zuckers nicht auf die Schrift; auch konnte von dem oberflächlich aufliegenden Kohlenstoff nichts weggewaschen werden, die Schrift blieb vollkommen schwarz und nur durch Radiren mit dem Messer konnte sie entfernt werden. Um den geringen Gehalt von Schwefelsäure zu entfernen, ist ein Durchziehen der Schrift durch eine schwache alkalische Lauge wohl zweckmässig.

2) Jahresbericht 1862 p. 607.

<sup>1)</sup> Lucas, Breslauer Gewerbeblatt 1863 Nr. 20; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1517.

ì

Fr. Storer 1) macht folgende Mittheilungen über die Nachahmung der Banknoten. Da die Fälscher sich meist der Photographie zum Nachmachen der Bankbillets bedienen, so druckt man gegenwärtig in der Union die Schrift mit Farben, die einen photographischen Abdruck davon wenn nicht unmöglich, so doch ausserordentlich schwierig machen. Zeigt eine Banknote nur schwarze Schrift und Verzierungen, so ist es höchst einfach, mit Hilfe der Photographie die Note mit grösster Genauigkeit zu reproduciren. Findet sich aber neben der schwarzen Schrift noch rothe, so ist der Fälscher genöthigt, die rothe Schrift auszulöschen, ehe er das Uebrige photographisch vervielfältigt, weil sonst das Roth als schwarz erscheinen würde. Erst nachher wird durch irgend ein Verfahren die rothe Schrift eingedruckt. Die früher angewendeten Farben liessen sich sämmtlich mit Leichtigkeit auslöschen oder zerstören, bis die Anwendung des grünen Chromoxydes vorgeschlagen wurde, welches den chemischen Agentien so gut wie die Druckerschwärze widersteht. Seitdem das Chromoxyd für die Staatsbanknoten der Union und für viele Privatbanken adoptirt wurde, trifft man gegenwärtig viele amerikanische Bankbillets in grüner Schrift. Das Chromgrün widersteht allen Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, welche indessen auch das Papier zerstört. Das einzige Mittel, die grüne Schrift zu beseitigen, besteht in der Verseifung des Oeles, das zur Befestigung des Chromoxydes auf dem Papier diente; da aber die Druckerschwärze nichts anderes ist als Kohlenstoff fixirt durch das nämliche Oel, so ist es einleuchtend, dass jedes Agens, welches die grüne Schrift wegnimmt, auch die schwarze angreisen wird. Zur grösseren Sicherheit wird die grüne Schrift über die schwarze gedruckt, und diese Methode als ein unüberwindliches Hinderniss gegen die photographische Fälschung betrachtet.

## Bleicherei.

C. Sprengel<sup>2</sup>) berichtet über die chemische Bleiche der leinenen Garne im Vacuum des englischen Patent-Ueberguss-Apparates von Banks und Grisdales<sup>3</sup>). Die Apparate sind von Gusseisen, haben Cylinderform und sind im Innern mit aneinander gelötheten Bleiplatten und einer darüber befindlichen Holzbekleidung ausgesetzt. Am Kessel befinden sich im Deckel und Boden Löcher, an welche Bleirohre angestantscht sind. Letztere sind mit Plattenventilen versehen und münden in die unter den Kesseln besindlichen

3) Jahresbericht 1861 p. 602.

<sup>1)</sup> Fr. Storer, Répert, de chim. appl. 1863 p. 109.

<sup>2)</sup> C. Sprengel, Dingl. Journ. CLXVIII p. 450-454.

Cisternen, von denen die eine Chlorkalklösung, die andere verdünnte Schwefelsäure enthält. An den Kesseln befindet sich ferner Wasserstandzeiger, Luftventil, Manometer, so wie ein Fahrloch mit dazu gehörigem Deckel angebracht. Das Fahr- oder Mannloch, durch welches das Einlegen und Herausnehmen der Garne geschieht, wird durch einen Deckel und einen Falz, in welchem sich ein Kautschukring be-Sämmtliche fünf Ventile eines Kesfindet, hermetisch verschlossen. sels sind durch Gelenkketten und Drähte an einem Register befestigt und lassen sich so mit Bequemlichkeit handhaben, ohne dass Irrungen leicht vorkommen können. In diesen Kesseln geschieht also das Imprägniren der Garne mit Bleichflüssigkeit und das nachberige Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure. Die kleineren Bleichkessel werden mit 3-400 Pfd., die grösseren mit 6-700 Pfd. Garn beschickt. Zum Auskochen der Garne mit kohlensaurer oder kaustischer Alkalilauge dienen zwei Kessel von Gusseisen mit falschen Böden, einem Ablasshahn und Deckel mit Löchern zum Ausstossen des überschüssigen Dampfes und Schaumes versehen, wovon letzterer durch einen hervorragenden Rand wieder in die Kessel zurückgeführt wird. Kessel wird mit 12-1400 Pfd. Garn angefüllt. Auch die Bleichkessel sind, mit einer Dampfleitung verbunden, zum Kochen geeignet; da dieselben in der Beschaffung jedoch theurer als die Kochkessel sind, so bedient man sich der letztgenannten mit grösserem Vortheil und ist alsdann in der Lage, die Bleichkessel lediglich zum Process des Bleichens benutzen zu können. Geschieht indess das Kochen in den Bleichkesseln, so kann dies unter einigen Pfunden Ueberdruck Es haben aber wiederholte Versuche keinen wesentlichen Vortheil darin kund gegeben. Zum Waschen der Garne bedient man sich hier einer Maschine mit horizontallaufenden Walzen, über welcher dasselbe im Wasser hängt. Behufs Vertrocknung der Garne sind zwei, in ihren Leistungen vorzüglich gute Centrifugalmaschinen (Hydroextractor) in Thätigkeit. Da es beim Laden der Trommel selbst dem geschicktesten Arbeiter nur selten gelingt - namentlich wenn Garne von verschiedenen Nummern in Arbeit sind - dieselbe überall gleichmässig zu beschweren, wodurch ein unruhiger Gang unvermeidlich ist, so verdient erwähnt zu werden, dass man diesen Uebelstand dadurch beseitigt hat, dass man einen selbstthätigen Regulator zum Ausgleichen dieser Gewichtsdifferenzen angebracht hat, welcher seinem Zwecke vollständig entspricht, wenn die Ungleichheit nicht über einige Pfunde beträgt. Jeder Apparat macht per Minute 12 bis 1500 Umdrehungen und wird mit 130-150 Pfd. Garn beschwert. Beim Beginn des Betriebes war ein von England aus gelieferter Hydroextraktor zu gleichem Zwecke in Anwendung, welcher indess so unvollkommen in seiner Construktion und Leistung sich erwies, dass oft10

Ī

malige dadurch veranlasste Störungen im Betriebe und nicht endende Reparaturen es nothwendig machten, an seiner Statt zwei Centrifugen aufzustellen, zumal ein Erweiterungsbau der Fabrik die Produktion um mehr als das doppelte Arbeitsquantum steigerte.

Noch ist voranzuschicken, dass ein Dampfkessel die Dämpfe für das Auskochen. Waschen der Garne und für eine kleine Dampfmaschine, an welcher sich die Luftpumpe befindet, liefert. Der von der Maschine verbrauchte Dampf wird in die Trockenstube geleitet, wo er durch Cirkulation in Röhren zur Beheizung dient. Kleine, aber dennoch auf die Resultate der Bleichoperationen influirende, sowie in der Amortisation sehr wesentliche Mängel der Bleichkessel abgerechnet. thun dieselben ihre Schuldigkeit. Sie liefern bei erfahrungsmässigem Arbeiten ein schön weisses und gut conservirtes Garn. Gang und Erfolg der Bleichoperationen hängt auch hier lediglich davon ab. die Kriterien der verschiedenen Stadien durch Erfahrung genau kennen gelernt zu haben und hiernach die Stärke der anzuwendenden Chemikalien und den Turnus mit Rücksicht auf die Beschaffenheit und Feinheit des Rohstoffes zu bestimmen. Man wird dann stets eine Die Hauptvortheile dieses Systems bestetadelfreie Waare erzielen. hen darin, dass bei Abwesenheit der Luft die molekulare Attraktion durch die Wirkung der Capillarität bedeutend vermehrt wird, die Ingredienzien in Folge dessen intensiver und vollkommener wirken, daher schwächer angewendet eine Ersparniss bieten und - selbst aus theoretischen Gründen - ein besser conservirtes Garn liefern, endlich eine grössere Produktion in derselben Zeit ermöglicht ist.

Der Verf. hielt es für nöthig, die Beschreibung der Fabrikeinrichtung vorauszuschicken und wird nunmehr die Procedur des Bleichens in kurzen Umrissen folgen lassen, da dieselbe insofern mit den anderen Methoden übereinstimmt, als ja auch hier dieselben Ingredienzien Anwendung finden. Warum gerade so und nicht anders unter Umständen operirt wird, lässt sich im Allgemeinen nicht in bestimmte Gesetze fassen. Alles hängt ja auch hier von den obwaltenden Umständen ab und variirt von einem Extrem in das andere. Die Arbeit zerfällt in folgende Abtheilungen:

A. das Reinigen, d. h. das Löslichmachen der Fette und sonstigen Verunreinigungen der Faser durch Kochen der Garne in Alkalien, wodurch jene Substanzen in Wasser lösliche Verbindungen bilden und alsdann durch Waschungen leicht zu entfernen sind, so dass die Faser nun der Bleichflüssigkeit leichter zugänglich ist.

B. das Bleichen, d. i. die Einwirkung der Bleichflüssigkeit auf die Farbstoffe und

C. die Behandlung mit verdünnter Säure zur Zersetzung der zurzückgehaltenen bleichenden Chlorverbindungen, und die nachherige Wagner, Jahresber, IX. \*

Entfernung dieser sowie der oxydirten Farbstoffe mittelst nochmaliger Waschungen.

Hierauf beruht hauptsächlich das ganze Verfahren mit dem Unterschiede, dass die Operationen sich der Reihenfolge nach oder in anderer Combination als hier angegeben, wiederholen müssen, um die richtige Weisse und die sonst erforderlichen Eigenschaften des Produktes zu erlangen. Wo die Fixbleiche durch die Natur unterstützt werden kann, ist das Resultat ein noch günstigeres.

A. Zunächst wird also das rohe Garn in der auf das halbweisse Garn gebrauchten Lauge über Nacht eingeweicht. Am andern Morgen wird diese Lauge durch frische ersetzt und 4—8 Stunden darin gekocht. Ist dies geschehen, so lässt man die stark gefärbte Lauge durch den am Boden des Kessels befindlichen Hahn ablaufen, kühlt mit Wasser ab und wäscht das Garn auf der Maschine rein. Alsdann bringt man es in den Gentrifugalapparat und aus diesem in den Bleichkessel.

B. Sobald der Kessel seine Füllung hat, wird das Mannloch geschlossen, durch welches das Einlegen -- mit der Vorsicht. dass gleichmässige Vertheilung und lockeres Aufeinanderschichten beobachtet wird - geschehen ist, dann der Hahn, durch welchen die Verbindung mit der Luftpumpe regulirbar ist, geöffnet und ein Vacuum von 24-28" Quecksilbersäule hergestellt. Hernach wird der Hahn geschlossen, die Luftpumpe abgestellt und das betreffende obere und untere Ventil aufgezogen, damit die Chlorflüssigkeit das Garn durch-Nach Verlauf von 5-20 Minuten wird dann die Bleichflüssigkeit, nachdem das Luftventil geöffnet ist, durch das untere Ventil in die Cisterne zurückgeführt und, nachdem nun sämmtliche Ventile wieder geschlossen sind, das Imprägniren des Garns mit der Chlorflüssigkeit noch 1-3 mal oder so oft in der eben angegebenen Weise wiederholt, bis die für das erste Stadium des Bleichens erforderliche Weisse erlangt ist. Nun wird der Inhalt des Kessels, wie auf einem Filtrum, drei bis viermal mit Wasser ausgesüsst und in derselben Art. wie das Chloren geschehen ist, folgt nun die Behandlung des Garns.

C. Mit der Säure. Nachdem darauf wieder Wasserwaschungen im Kessel erfolgt sind, ist die erste Bleichoperation beendet und das Garn ist halbweiss. Um das Garn indess vollweiss herzustellen, muss man dasselbe den eben beschriebenen Proceduren, Kochen, Chloren und Säuren nochmals unterwerfen, nur mit dem Unterschiede, dass man die Ingredienzien jetzt schwächer anwendet und die Zeit der Einwirkung auch nach Umständen verkürzt wird. Eine schönere Weisse wird mit weniger Mühe erlangt, wenn das Garn, wenigstens bei der zweiten Bleichoperation, vor der Behandlung mit Säure circa 8 Tage auf dem Rasen ausgelegt und alle zwei Tage umgewendet wird, und nun erst das Säuren und nachherige Waschen im Kessel und in der

Waschmaschine den Schluss der zahlreichen Manipulationen macht, da es im anderen Falle nicht immer gelingt, alle Garne schon weiss genug zu bekommen, so dass manchmal noch eine dritte Behandlung mit Bleichflüssigkeit sich als nothwendig herausstellt.

Ė

ii

ŀ

Chevreul 1) stellte Versuche an über das Bleichen orga-Farbstoffe durch nischer Wasserstoffsuperoxyd nach dem Verfahren von Duprey?) dargestellt. Die Versuche erstreckten sich auf Veilchensyrup, Lakmustinktur, Rothholz- und Blauholzabkochung. Man nahm 2 gleiche Volume von jeder gefärbten Flüssigkeit, das eine wurde mit destillirtem Wasser gemischt, um als Normalflüssigkeit zur Vergleichung zu dienen, und das andere mit seinem gleichen Volumen nicht concentrirten Wasserstoffsuperoxyds, wie man es unmittelbar nach dem Filtriren des mit kohlensaurem Gase behandelten Gemisches von Wasser und Baryumsuperoxyd erhalten hatte. Dieses Wasserstoffsuperoxyd hielt eine Spur von Baryt zurück, welcher nach Art eines Alkalis auf den Farbstoff wirkte. Der auf angegebene Weise mit solchem Wasserstoffsuperoxyd verdünnte Veilchensurup wurde grün, und lieferte bald Blasen von Sauerstoffgas unter schwachem Aufbrausen; nach 10 Minuten war die Entfärbung nicht merklich. verdünnte Lakmustinktur erschien nach 10 Minuten bei gleicher Behandlung abgeschwächt; es war darin eine schwache Trübung durch gefärbten Baryt entstanden. Der verdünnte Rothholzabsud wurde rosenroth. Nach 10 Minuten war noch keine Wirkung zu bemerken. Nach 24 Stunden erschien der verdünnte Veilchensurup vollständig entfärbt, mit Schaum überzogen; die Normalflüssigkeit, ohne Zweifel abgeschwächt, hatte jedoch eine deutliche Farbe. Die verdünnte Lakmustinktur war entfärbt; der verdünnte Rothholzabsud gleichfalls. Der verdünnte Blauholzabsud hatte beträchtlich an seiner Farbe verloren, indem er in Gelb überging, während die Normalflüssigkeit röthlich Orange von viel höherem Ton war. Nach 80 Stunden waren sämmtliche Flüssigkeiten entfärbt und schaumig. Die Normalflüssigkeiten behielten ihre Farbe. Der verdunnte Veilchensyrup war vollkommen farblos. Die verdünnte Lakmustinktur war es auch, enthielt aber einen violett gefärbten schwachen Niederschlag. Der ganz farblose und verdünnte Rothholzabsud enthielt einen schwachen Niederschlag. Der verdünnte Blauholzabsud war ebenfalls farblos und hatte einen Niederschlag von gelber Orangefarbe erzeugt, welcher durch concentrirte Schwefelsäure nicht roth wurde. Aus diesen Versuchen

<sup>1)</sup> Chevreul, Compt. rend. LV p. 737; Bullet. de la société d'encouragement 1862 p. 686; Journ. f. prakt. Chemie LXXXVI p. 440; Dingl. Journ. CLXVII p. 310; Polyt. Centralbl. 1863 p. 494; Polyt. Notizbl. 1863 p. 88.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1862 p. 242.

geht hervor, dass das Wasserstoffsuperoxyd die organischen Farbstoffenach Art des Chlorwassers entfärbt, aber langsamer.

## Papierfabrikation.

- Thiel<sup>1</sup>) berichtet über die Fasern zur Papierfabrikation auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862. Eben so auch A. Rudel<sup>2</sup>).
- C. Schinz<sup>3</sup>) (in Odessa) empfiehlt die an der unteren Donau in ungeheuern Massen vorkommende Typha angustifolia und latifolia als Lumpensurrogat für die Papierfabrikation. J. Banse<sup>4</sup>) die Alfa oder das Spartium (Macrochloa tenacissima). J. Gaedicke<sup>3</sup>) bespricht bei Gelegenheit der Besprechung der in London 1862 ausgestellt gewesenen Papiersorten die Surrogat frage.
- J. Nagel<sup>6</sup>) giebt eine Schilderung des Papieres, wie es auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 zu Tage getreten ist: eben so W. Fr. Exner<sup>7</sup>).
- W. Clark<sup>8</sup>) liess sich einen Kessel zum Kochen von Lumpen etc. (für England) patentiren. Die Construktion dieses Kochkessels ist der Art, dass die zu kochenden vegetabilischen Substanzen in die Flüssigkeit vollständig eingetaucht werden. Wie die Abbildung Fig. 80 (S. 629) zeigt, ist der Kessel A vertikal; im Deckel befindet sich ein Mannloch a mit einem Mannhut b, der in der gewöhnlichen Weise befestigt ist. B ist ein an den Seitenwänden des Kessels befestigtes, horizontales Sieb, in der Mitte mit einem Mannloch c versehen, das wieder mit einem Mannhut d überdeckt ist. g ist ein vielfach durchlochtes, cylindrisches Rohr, das von dem Sieb B bis zum Deckel des Kessels reicht und die beiden Mannlöcher mit einander verbindet. C ist ein Manometer, D ein Sicherheitsventil, E ein Rohr am Boden des Kessels zum Ablassen des Inhalts, F ein Ventil im

<sup>1)</sup> Amtl. Eericht üb. die Londoner Ausstell. v. 1862; Berl. 1863 p.673. (Die Behandlung des Strohes mit Lauge bei Hochdruck, um dasselbe zur Ueberführung in Halbstoff geeignet zu machen, rührt meines Wissens nicht, wie obiger Bericht sagt, von Collyer, sondern von W. Reissig — Jahresbericht 1859 p. 554 — her. — W.)

<sup>2)</sup> Centralblatt für deutsche Papiersabrikation, 1863 Nr. 2, 3, 4 u. 5.

<sup>3)</sup> C. Schinz, Dingl. Journ. CLXIX p. 312; Centralblatt für Papier-fabrikation, 1863 p. 295.

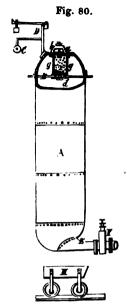
<sup>4)</sup> J. Banse, Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 289 - 299.

 <sup>5)</sup> Amtl Bericht über die Londoner Ausstell.; Berlin 1863; Bd. II p. 500.
 6) J. Nagel, Oesterreich. Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862; Wien 1863 p. 538.

<sup>7)</sup> W. Fr. Exner, Verhandl. u. Mittheil. des niederösterreich. Gewerbe-Vereins, 1863 p. 576-587.

<sup>8)</sup> W. Clark, London Journ. 1863 Nov. p. 276; Dingl. Journ. CLXXI p. 196; Polyt. Centralbl. 1864 p. 42.

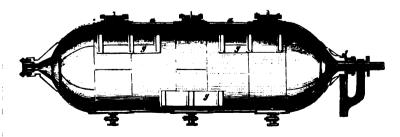
Unter Umständen kann man im Innern des Kessels noch einen Rührapparat anbringen, der durch eine äussere Kraft Bewegung erhält. Der Gebrauch des Kessels ist folgender: Nachdem die Mannhüte abgenommen worden sind, wird der Kessel bis hochstens an das Mannloch c mit den zu kochenden vegetabilischen Substanzen gefüllt und darauf der untere Mannlochdeckel d aufgelegt und befestigt. Nun lässt man die Flüssigkeit ein, und zwar bis zu einer solchen Höhe, dass sie den Mannlochdeckel d vollständig überdeckt, dass also die feste Substanz völlig in die Flüssigkeit eingetaucht ist. Nachdem man dann noch den oberen Mannlochdeckel b befestigt hat, kann das Heizen beginnen. Dies geschieht entweder durch Dampf, der in eine Schlangenleitung im Innern des Kessels eingelassen wird, oder durch direktes Feuern. Im letzteren Falle bedient man sich eines be-



weglichen Ofens H, der unter den Kessel geschoben und, wenn er seine Arbeit verrichtet hat, wieder beseitigt wird. Wird das Ventil F geöffnet, so drückt der Dampf den Inhalt aus dem Kessel heraus.

E. Lloyd¹) beschreibt Verbesserungen in der Papierfabrikation, die sich im Wesentlichen auf das Reinigen und Zerkleinern der Fasern und die Trennung der Verunreinigungen beziehen. Was zunächst das Kochen, Waschen und Trocknen der Fasern betrifft, so zeigt Fig. 81 den dazu dienenden Kessel im Län-

Fig. 81.



<sup>1)</sup> E. Lloyd, The Engineer, 1863 January p. 68; Rudels Centralblatt für Papierfabrikation 1863 p. 150; Polyt. Centralbl. 1863 p. 430.

gendurchschnitt, Fig. 82 im Querdurchschnitt. Der Kessel kann fest liegend oder mit rotirender Bewegung versehen sein; die Zeichnung

Fig. 82.



stellt ihn in letzterer Gestalt dar. Die Kesselwand a ist mit Mannlöchern b versehen, durch welche das Material aufgegeben wird: c sind die Röhren zur Zuführung des Dampfes. Die letzteren gehen durch einen der Drebzapfen d hindurch und sind entweder fest oder drehen sich mit dem Kessel. Sind sie fest, so werden sie im Innern des Kessels umgebogen und enden in der Nähe der Kesselwand. An der den Mannlöchern gegenüber, liegenden Kesselwand befindet sich ein zweiter Boden e, welcher. wie Fig. 83 im vergrösserten Maassstabe

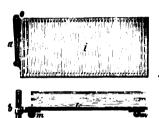
Fig. 83.

darstellt, so durchbrochen ist, dass die Oeffnungen von Innen nach Die Hühne f dienen zum Abziehen der Flüs-Aussen sich verengen. sigkeit aus dem Raum zwischen dem Boden e und der zunächst liegenden Kesselwand. Einige Einsatzbretter q bewirken, dass das Material sich wendet, während der Kessel um seine Axe gedreht wird. Die Wirkungsweise und der Gebrauch des Apparates sind folgende: Durch die Mannlöcher b wird das Material - es werde zerschnittenes Stroh angenommen — eingetragen. Das Stroh wird dicht zusammengedrückt, und darauf die gewöhnlich zu diesem Zwecke angewendete Lauge eingefüllt, bis sie die Hälfte oder zwei Drittel des Kesselraums einnimmt. Nachdem dann die Mannlöcher geschlossen worden sind. lässt man durch die Röhren c Dampf ein und setzt den Kessel in eine langsame Drehbewegung. Auf diese Weise lässt man sechs Stunden lang die Lauge auf das Stroh einwirken; darauf unterbricht man die Bewegung und zieht die Flüssigkeit durch die Hähne f ab. man durch die Röhren c reines Wasser, heiss oder kalt, ein, dreht den Kessel noch einmal einige Minuten, öffnet nach Unterbrechung der Drehung die Hähne f wieder und lässt jetzt durch die Röhren c Dampf einströmen, der vermöge seines Drucks das schmutzige Wasser durch Diese Operation des Auswaschens wird die Hähne f hindurch treibt. mehrmals wiederholt und schliesslich noch ein Quantum gespannten Dampfes eingeführt, um das Material einem Drucke zu unterwerfen und die daran noch anhaftenden Flüssigkeitstheile vollständig auszutreiben. Die gewaschenen Fasern werden nun heraus genommen und in einem ähnlichen oder auch demselben Kessel dem Bleichprocess unterworfen. Als besonders zweckmässig hat es sich erwiesen, das Spülwasser nur durch eine oder einige der Röhren c eintreten zu lassen, während zugleich durch die übrigen Röhren Dampf eingeleitet wird.

Der zweite Theil der Erfindung besteht darin, dass die Waschund Bleichholländer an den Seitenwänden und Böden mit durchlöcherten zweiten Wänden und Böden, wie sie in Fig. 83 dargestellt wurden, bekleidet sind. Der dritte Theil der Erfindung besteht in der
Anbringung eines Zählapparates an der Papiermaschine. Der Tisch
nämlich, auf welchen die Bogen abgelegt und über einander geschichtet
werden, bewegt sich periodisch, nachdem eine gewisse Anzahl Bogen,
z. B. ein Buch, aufgelegt worden sind, fort. Fig. 84a zeigt die Sei-

tenansicht und Fig. 84b den Grundriss des Apparates. Der Tisch *l* ruht auf Friktionswalzen *m* und ist durch einen horizontalen Hebel *n* mit der vertikalen Welle *o* verbunden. Letztere steht mit einem Zählwerk in Verbindung und erhält periodisch eine schwingende Bewegung. Sind z. B. 24 Bogen auf den Tisch aufgelegt, so wird der letztere vermöge dieser Anordnung um etwa einen Zoll verschoben; darauf werden die

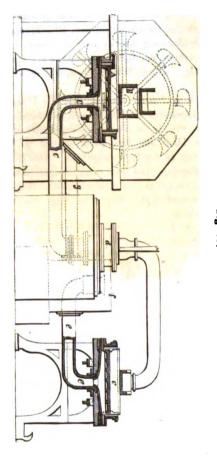
Fig. 84 a u. b.



nächsten 24 Bogen auf den inzwischen ruhenden Tisch abgelegt; jetzt bewegt sich der Tisch, vorwärts oder rückwärts, wieder um einen Zoll fort, u. s. w. Die Arbeiter nehmen nun die gleichliegenden Bogen buchweise ab, ohne dieselben zählen zu müssen.

Ch. E. Amos 1) liess sich einen verbesserten Knotenfänger (für England) patentiren. Derselbe ist Fig. 85 (S. 632) im Vertikaldurchschnitt abgebildet. Der unreine Papierstoff wird durch ein Schöpfrad in den Trog B gehoben, aus dem er durch die Seitenkanäle aa in den Raum unterhalb der Siebflächen A übertritt. Die Siebe lassen nur den reinen Papierstoff hindurch gehen, der von unten nach oben durch sie hindurch dringt und durch die Seitenmündung b Fig. 86 (S. 632) nach der Papiermaschine abfliesst. Die Knoten und Unreinigkeiten, so wie der zu dicke Papierstoff bleiben unter den Sieben zurück und fallen durch das Austrittsrohr c der Stoffpumpe d zu,

<sup>1)</sup> Ch. E. Amos, London Journ. Oct. 1863 p. 209; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1566; Dingl. Journ. CLXXI p. 120.



welche sie nach den Sieben C überführt. fremden Beimengungen bleiben hier oberhalb der Siehe zurück und werden nach Bedarf von Zeit zu Zeit beseitigt. Der brauchbare Papierstoff dagegen, welcher durch die Siebe C hindurch geht, wird durch ein Rohr e in ein Reservoir f abgeführt, aus dem er durch das Rohr a abfliesst. um neuem durch das Schöpfrad in den Trog B gehoben und der Wirkung des ersten Siebes ausgesetzt zu werden. dauert der Reinigungsprocess während Betriebes der Papiermaschine ununterbrochen fort und die fremden Bestandtheile können, ohne dass die Bewegung des Knotenfängerapparats unterbrochen wird, von der Oberfläche des Siebes C weggenommen werden.

Fig. 86.



Aus einer Abhandlung Kühnert's 1) über Holzpapier geben wir folgende Notizen. Nach der von H. Völter 2) in Heidenheim herrührenden Methode der Darstellung des Stoffes aus Holz wird das von der Rinde befreite Holz der Quere nach an mehreren Stellen zugleich und unter Zufluss von Wasser der Stirnfläche eines grossen, mit bedeutender

Kühnert, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1863 Nr. 10 (p. 145
 Bayer, Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p.417; Polyt. Notizbl. 1863 p.164.
 Jahresbericht 1859 p. 552; 1861 p. 610.

ì

ı

Geschwindigkeit um seine horizontale Achse rotirenden Steines (Defibreur) unter entsprechendem, durch Gewichte oder Schrauben hervorgebrachtem Drucke vorgehalten und dadurch zerkleinert. Die gewonnenen Fasern werden zwischen 3 Paar horizontal liegenden eisernen Walzen, welche an der Berührungslinie in entgegengesetzter Richtung umlaufen, weiter zerlegt und dann zwischen horizontalen, nach Art der Mühlsteine wirkenden Steinen (Raffineurs) gemahlen. Die raffinirte Masse wird mittelst 3 rotirender cylindrischer Messingsiebe (Sortirer), von denen das gröbste den feineren vorausgeht, nach verschiedener Feinheit sortirt. Man soll vom feinsten Zeug 70 Proc., vom zunächst gröberen 20 Proc. und vom gröbsten Zeug 10 Proc. erhalten. ausschliesslich feine Masse verlangt wird, ist ein Siebcylinder hinrei-Die gröbere, nicht durchgegangene Masse wird zum zweiten Male gemahlen 1). Das Zeug, wenn es auch dem blossen Auge mehlig erscheint, besteht in der That doch, wie die Betrachtung durch das Mikroskop lehrt, aus feinen, mehr oder weniger langen Fasern, die mit denen des Hadernzeugs bis auf die grössere Steifheit vollständig über-Es lässt sich fast jede Holzart zu Holzzeug verwenden, wenn auch die eine geeigneter als die andere ist und eine jede dem Zeuge etwas Besonderes giebt. Vorzugsweise verwendbar sind Aspe, Birke, Weissbuche, Fichte, Kiefer, Weide, Aspenholz giebt das weisseste Zeng, hat aber eine etwas steife Faser, Birken- und Weissbuchenholz geben eine kurze, schwere, steife, anfangs zwar weisse, später aber, des Gerbstoffgehalts wegen, sich allmälig färbende Faser, Fichtenholz und Kiefernholz eine feine, elastische Faser, die aber, beim Kiefernholz mehr wie beim Fichtenholz, gelblich erscheint. Von competenter Seite wird daf ür gehalten, dass das Fichtenholz vor allen Hölzern den Vorzug verdiene und in Zukunft das Hauptmaterial der Papierfabrikation bilden werde.

Ueber die Qualität und Verwendungsfähigkeit des Holzpapiers ist Folgendes zu bemerken: Dem Papier aus unvermischtem Holzzeug fehlt es zu gewöhnlicher Verwendung nicht an Festigkeit, doch findet es wegen mangelnder Glätte nur zu wenigen Zwecken Verwendung. Man mischt dem Holzzeug deshalb 20 bis 80 Proc. Hadernzeug bei, und es ist so zu allen mittleren und geringeren Papiersorten verwendbar, und zwar das feinste Zeug zu Schreibpapier und Schöndruckpapier, das weniger feine zu gewöhnlichem Druck- und zu Tapetenpapier, das gröbste Zeug zu Packpapier. Obwol die Farbe des

<sup>1)</sup> Jordan u. Söhne in Tetschen liessen sich Verbesserungen an den Holzschleifmaschinen (für Oesterreich) patentiren. Vergl. Dingl. Journ. CLXIX p. 395. G. A. Siebrecht erhielt einen Holzschleifapparat (für Bayern) patentirt. Vergl. Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 700.

Zeugs durch Entfernung der Saftbestandtheile während der Fabrikation bei weitem heller als die des angewandten Holzes ist, so steht doch die natürliche Weisse des Holzzeugs hinter der Weisse des gebleichten Hadernzeugs zurück, und da das Holzzeug auf billige Weise nicht zu bleichen ist, so ist schon aus diesem Grunde seine Conkurrenz mit den feinen Hadernpapieren ausgeschlossen. Uebrigens ist das sortirte Papierzeug so rein und gleichförmig in der Masse, dass durch seine Beimischung unter das nie von Unreinigkeiten ganz freie Hadernzeug die mittleren und geringeren Sorten des Hadernpapiers an Ansehen nur gewinnen und ausserdem diesen durch die Beimischung verliehen wird, was man "Griff" und "Klang" nennt. Der Holzteig und auch der gemischte Teig lassen sich übrigens gut leimen und fär-Eine nicht unwichtige Eigenschaft des Holzzeugs ist ferner die, dass es die Beimischung von Thonerde gestattet, ja in gewissem Sinne sogar erfordert, da ein Thonerdezusatz dem Holzpapier seine Rauhig-So enthält das Papier, auf welchem die Brüsseler Zeikeit benimmt. tung gedruckt ist, auf 35 Proc. Hadernzeug und 40 Proc. Holzzeug, 25 Proc. weissen Thon; das Papier von Piette's Journal für Papierfabrikation auf 60 Proc. Holz- und 20 Proc. Hadernzeug, 20 Proc. Kaolin.

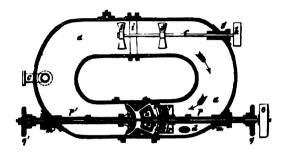
Ueber die Herstellungskosten des Holzzeugs bemerkt der Verf. Folgendes: Ein vollständiger Apparat von angemessener Grösse erfordert durchschnittlich 50 Pferdekraft. Auf die Herstellung von 1 Centner trocken berechnetem Holzzeuge während 24 Stunden müssen 5 Pferdekraft gerechnet werden, wornach also mit einem Apparate täglich 10 Centner Holzzeug herzustellen wären, Mit derselben Kraft lassen sich 20 Centner trocknes Hadernganzzeug herstellen. ner Holz werden etwa 1 Centner Holzzeug geben und können zu 1 Thaler gerechnet werden, während die zu 1 Centner Hadernzeug entsprechender Qualität erforderlichen 150 Pfund Hadern 41/2 Thaler kosten können. Nimmt man nun das zu verzinsende Anlage- und Betriebskapital für gleiche gelieferte Massen von Hadernund Holzzeug als gleich an, so hängt offenbar beim Vergleich der Herstellungskosten von Hadern- und Holzzeug Alles von den laufenden Kosten der Betriebskraft ab. Kostet bei Anwendung von Dampf 1 Pferdekraft per Tag 15 Sgr., so kostet die Betriebskraft für 1 Centner Holzzeug 21/9 Thaler, für 1 Centner Hadernzeug nur 11/4 Thaler. Darnach würde Material und Betriebskraft per Centner Holzzeug 1 +  $2^{1/2} = 3^{1/2}$ . Thaler, per Centner Hadernzeug aber  $4^{1/2} + 1^{1/2} =$ 58/A Thaler kosten und sich das Holzzeug um 21/A Thaler billiger stellen. Der Verf. stellte diese Berechnung nur auf, um deutlicher zu zeigen, worauf es hier ankomme, will darin aber nicht weiter ins Einzelne gehen, weil eine ausführliche Kostenberechnung doch keine allgemeine Geltung hat und die Verhältnisse in jedem besonderen Falle wieder andere sind. Die Erfahrung lehrt übrigens jetzt schon, und noch sicherer wird die Conkurrenz später den Satz zur Geltung bringen, dass an den meisten Orten Dampfkraft für Holzzeug zu theuer kommt, und dass nur die billigere Wasserkraft das Geschäft rentabel machen kann. In einigen der bis jetzt bestehenden Fabriken rechnet man als Selbstkostenpreis für den Centner guten Holzstoffs 5 Thaler; derselbe kann den Papierfabriken recht gut zu 62/2 Thaler geliefert werden, während dieselben entsprechendes Hadernganzzeug nicht unter 10 Thaler herzustellen im Stande sein sollen. Hiernach gehört gewiss da, wo billige Wasserkraft zu Gebote steht, die Anlegung von Holzzeugfabriken noch für lange Zeit zu den gewinnbringendsten Unternehmungen. Der Holzstoff ist unerschöpflich, und wenn er in Zukunft 50-60 Proc. der nöthigen Masse für das geringere Papier liefert und 20-40 Proc. für das mittelfeine, so bleiben immer noch Hadern genug übrig zur theilweisen Verfertigung dieser beiden Qualitäten und zur gänzlichen Verfertigung des feinen Papiers, so dass mit der Anwendung des Holzes dem Papiermaterialmangel überhaupt für immer abgeholfen sein wird. Das Bedenken, dass die neue Verwendung des Holzes das Holz selbst rar und theuer machen werde, ist ernstlich nicht aufzuwerfen, da die Masse des zu Holzzeug zu verwendenden Holzes, selbst wenn diese Verwendung ihr grösstes Maass erreichen sollte, doch nur ein kleiner Bruchtheil der Holzmenge bleiben wird, die zu den unzählig vielen anderen Verwendungen des Holzes Was das Verbältniss des Strohzeugs zum Holzerforderlich ist. zeug betrifft, so kann das aus wenig verändertem Stroh hergestellte Strohzeug, das zu den gelben Packpapieren Verwendung findet, wol billiger hergestellt werden, als Holzzeug, ist aber hinsichtlich der Festigkeit, Reinheit und Farbe des daraus dargestellten Papiers gar nicht mit dem Holzzeug zu vergleichen. Das aus der reinen Strohfaser hergestellte gebleichte, zur Fabrikation der mittleren Schreibund Druckpapiere dienende Strohzeug aber erfordert so kostspielige Herstellungsarbeiten und erleidet so bedeutenden Gewichtsabgang, dass sich der Erzeugungspreis nach dem Urtheile aller Sachverständigen weit über den des daraus zu fertigenden Papiers stellt.

W. E. Newton 1) liess sich abermals (vergl. Jahresbericht 1861 p. 610) eine Maschine zum Zerkleinern von Holz für die Papierfabrikation (für England) patentiren. Das Material wird in diesem Apparate auf mechanischem Wege zerkleinert, zugleich aber

<sup>1)</sup> W. E. Newton, London Journ. 1862 Oct. p. 227; Rudel's Centralblatt für die Papierfabrikation 1863 p. 152; Polyt. Centralbl. 1863 p. 527.

darin der Einwirkung hoch erhitzten Wassers ausgesetzt, welches den die Fasern unter einander verbindenden Klebstoff aufweicht. Die betreffende Abbildung (Fig. 87) zeigt den Apparat im Horizontaldurchschnitt. Das Gefäss a, welches zur Aufnahme des Materials dient, ist

Fig. 87.



so stark construirt, dass es einen Druck von 60 bis 80 Pfund auf den Quadratzoll aushält, und hat die Gestalt einer gebogenen, in sich selbst zurückkehrenden Röhre, in welcher das Material möglichst leicht cir-Durch den Rohrstutz b ist das Gefäss mit einem Kessel verbunden, in welchem Dampf von 60-80 Pfund Druck erzeugt wird, so dass das Wasser im Gefäss eine diesem Drucke entsprechende Temperatur annimmt. Ein anderer, nahe am Boden des Gefässes angebrachter Rohrstutz c dient zum Ablassen des Materials nach der Durch den Rohrstutz d endlich, welcher mit einem Drahtsieb überdeckt ist, wird die unreine Flüssigkeit abgeleitet. Material wird von oben eingetragen und dann das Gefäss durch einen fest aussitzenden Deckel geschlossen. Durch eine Stopfbüchse a wird in das Gefäss eine Welle f eingeführt, welche durch die Riemenscheibe h getrieben wird und über dem Einsatzstück i aufgelagert ist. derselben stecken zwei Flügel j, welche das im Gefässe befindliche Papiermaterial und Wasser in Cirkulation setzen. Auf der anderen Seite des Gefässes liegt eine zweite Welle k, welche auf beiden Seiten durch Stopfbüchsen m und m' geführt ist und durch die Riemenscheibe o getrieben wird. Die Welle k liegt in zwei Hülsen p und p', die ebenfalls durch die Stopfbüchsen m und m' hindurchgehen und durch Federn und Nuten mit der Welle verbunden sind, so dass sie an der Drehung derselben Theil nehmen. Diese Hülsen dienen zur Einstellung der Schleif- und Schlagflächen, von denen sogleich die Rede sein wird, und sind, um zu diesem Zwecke in der Richtung der Axe verschoben werden zu können, auf beiden Seiten mit Schraubenkuppelungen q und q' versehen. An der Hülse p sind verzahnte Arme r befestigt, welche gegen ähnliche Arme s, die am Gefäss befestigt, also Das in der Richtung der Pfeile rotirende Main Ruhe sind, wirken. terial wird nun zwischen den Zähnen der Arme s und r zerbrochen und dann in den festliegenden Konus t eingeführt, welcher an seiner Innenfläche mit Messern bekleidet ist. Innerhalb dieses Konus dreht sich ein anderer entsprechend gestalteter Konus u., der seinerseits äusserlich mit Messern besetzt ist. Nachdem zwischen diesen Messern eine weitere Zerkleinerung stattgefunden hat, geht das Material durch die Mittelöffnung des Konus t nach der halbkugelformigen Messerfläche v über, welche an der Hülse p' befestigt ist und mit dieser sich Diese bewegliche Messerfläche ist von einer entsprechend gestalteten, festen Messerfläche w umgeben, und beide zusammen vollenden die Zerkleinerung. Da jede der beiden Hülsen p und p' für sich verstellbar ist, so kann man nach und nach die Schlag- und Schleifflächen einander immer näher stellen, bis endlich das Material die gewünschte Feinheit angenommen hat. Während der Operation selbst wird von Zeit zu Zeit das unreine Wasser durch den Rohrstutz d abgelassen; an der Beschaffenheit dieses Wassers erkennt der Arbeiter, in wie weit die im Wasser löslichen Substanzen von der Fasersubstanz sich abgetrennt haben.

H. Watson u. J. Millbourn 1) construirten einen Knotenfänger 2). Bekanntlich bestehen diese Vorrichtungen entweder aus Platten mit eingeschnittenen Schlitzen oder aus Stäben, die wie die Roststäbe mit Belassung von Zwischenräumen neben einander gelegt sind. Der vorliegende Knotenfänger gehört der letzteren Klasse an, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Anordnung dadurch, dass die Stäbe nur satzweise mit einander verbunden und die Sätze durch eine eigenthümliche Befestigung im Rahmen des Knotenfängers zu einem Ganzen vereinigt sind, während nach dem gewöhnlichen Verfahren alle Stäbe mit einander verschraubt sind. Die neue Anordnung erleichtert sonach die Reparaturen und gestattet eine schnellere Auswechselung, wenn feinere oder gröbere Böden eingelegt werden sollen.

Fig. 88 (S. 638) zeigt einen Theil eines solchen Knotenfängerbodens im Grundriss, Fig. 89 und Fig. 90 (S. 638) sind Durchschnitte nach den Linien AB und CD in Fig. 88. Die Stäbe a bestehen aus Messing und sind an den Enden durchbohrt, um satzweise durch  $\cdot$ 

<sup>1)</sup> H. Watson und J. Millbourn, The Engineer, 1863 January p. 47; Rudel's Centralblatt für die Papierfabrikation 1863 p. 148; Polyt. Centralbl. 1863 p. 432.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1856 p. 307; 1860 p. 519; 1861 p. 617.

Schrauben b mit einander verbunden zu werden. Die Schraubenköpfe und Muttern liegen in den Endstäben eines Satzes versenkt. An den Enden und in der Mitte berühren sich die Stäbe, während sie im Uebrigen die nöthigen Zwischenräume zwischen sich lassen. Fig. 91 und 92 (S. 639) zeigen den Rahmen des Knotenfängers im Grundriss und im Vertikaldurchschnitt. Der Rahmen c ist rektangulär und besteht aus Blech mit angewalzten Verstärkungsrippen. Durch die Mitte des

Fig. 88.



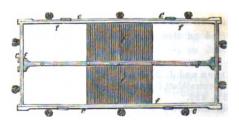
Fig. 90.



Fig. 89.



Fig. 91.



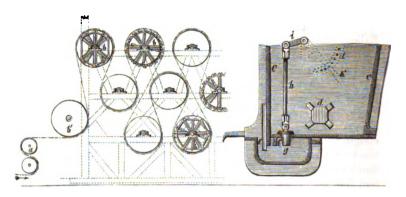
Rahmens läuft der Länge desselben nach eine Stange d, welche oben flach ist und in Verbindung mit den Verstärkungsrippen des Blechs zur Unterstützung des Knotenfängerbodens e dient. An den äusseren Rändern wird der Boden e rings herum durch Bänder f, welche an die Bleche c angeschraubt sind, festgehalten; in der Mitte aber wird er durch einen gusseisernen Balken g, welcher mit einer Anzahl von Füssen auf ihn sich aufsetzt, gegen den Stab d nieder gedrückt. An einigen Stellen ist der Balken g mit dem Stabe d durch Schrauben verbunden; diese Schrauben gehen durch die Füsse des Balkens g hindurch und haben unten versenkte Köpfe, während sie oben durch Muttern festgehalten werden. Die Oehre k dienen zur Befestigung des Rahmens im Maschinengestelle; n sind Ringe zum Ausheben des Rahmens.

T. H. Saunders und J. Millbourn 1) liessen sich Verbesserungen in der Papierfabrikation (für England) patentiren. Theil dieser Erfindung bezieht sich auf das Trocknen des Papiers, nachdem es die Maschine verlassen hat und ehe es dem Leimtrog übergeben wird. Gegenwärtig trocknet man das von der Maschine kommende Papier dadurch, dass man es über erbitzte Walzen gehen lässt. Es ist nicht zu leugnen, dass bei dieser Operation die Textur des Papiers und seine Festigkeit leidet; sie giebt auch Veranlassung, dass Maschinenpapier dem in freier Luft getrockneten Büttenpapier in der Qualität nachsteht. Die Erfinder übertragen nun, um die Qualität wieder zu verbessern, das Trocknen an der Luft auf das Maschinenpapier, indem sie das endlose Papier über eine Anzahl durchbrochener Walzen gehen lassen und dabei einer Luftcirkulation aus-Uebrigens ist das Verfahren nicht nur bei Papier, das später geleimt wird, sondern auch bei solchem, das schon in der Maschine geleimt wurde, anwendbar.

Fig. 93 (S. 640) zeigt eine Anzahl solcher durchbrochener Walzen, die unmittelbar hinter der Maschine aufgestellt werden. Der Lauf des Papiers ist durch punktirte Linien angedeutet. Das aus den Presswalzen a der Maschine austretende Papier geht nämlich unter der Leitrolle b' weg und legt sich dann über die durchbrochenen Walzen b, von denen in der Abbildung nur einige wenige angegeben sind. Die Walzen b sind an beiden Enden offen und zur Unterstützung des

<sup>1)</sup> T. H. Saunders und J. Millbourn, The Engineer, 1863 March p. 137; Rudel's Centralblatt für Papierfabrikation 1863 p. 370; Polyt Centralbl. 1863 p. 743.

Fig. 93 and 94.



Papiers entweder mit Ringen umlegt, die wieder durch hölzerne Längenleisten unter sich verbunden sind, oder mit Drahtgewebe über-Im Innern der Walzen b befinden sich entweder Ventilatoren zur Erzeugung von Luftströmungen, oder Dampfrohre zur Erwärmung der umgebenden und von unten nach oben aufsteigenden Der zweite Punkt der Erfindung betrifft die Regulirung der der Papier,naschine zuzuführenden Zeugmenge und wird durch den Querdurchschnitt in Fig. 94 veranschaulicht. Innerhalb des langen. das Zeug enthaltenden Gefässes c befindet sich ein Rührapparat d, der das Zeug beständig in Bewegung erhält. Unterhalb des Zeuggefässes c befindet sich eine Kammer e mit einer Anzahl Oeffnungen f, die durch eben so viele Kegelventile g geschlossen gehalten werden. Die Hängestangen h, an deren unteren Enden die Ventile q befestigt sind, stehen durch Hebel i mit einer Stange j in Verbindung, die über die ganze Lange des Gefasses sich erstreckt. Ausserhalb des Gefässes befindet sich an der Stange j ein Handhebel k, durch dessen Bewegung sämmtliche Ventile g gleichzeitig und gleichmässig geöffnet oder geschlossen werden. Hinter dem Handhebel befindet sich ein fester Bogen mit einer Anzahl Bohrungen. Durch Einlegen eines an dem Handhebel befestigten Stiftes in eine der Bohrungen wird der Handhebel in die gewünschte Stellung gebracht.

Pergamentpapier in *dusserster Dünne*, wie solches von Ad. Winter<sup>1</sup>) in Mühlberg (Baden) dargestellt wird, eignet sich besonders zu chirurgischen Verbänden, z. B. um das Trocknen eines nassen Umschlags zu verhüten u. dergl. Durch seine Billigkeit übertrifft dieser Stoff, dem überdies durch ein eigenthümliches Verfahren Weiche und

<sup>1)</sup> Nach dem Arbeitgeber durch Polyt. Centralbl. 1863 p. 1595.

Geschmeidigkeit gegeben ist, so dass er nicht mehr papierähnlich ist, sondern eher einer zarten Membran gleicht, alle derartigen Stoffe; auch zum Einwickeln mancher Gegenstände, wie Bouillontafeln, Chokolade, Seifen, zum Verschluss von Parfümerien ist diese Art Pergament sehr geeignet. Ausser diesem hat Winter sein Verfahren, das Pergament weich und zeugähnlich zu machen, auch auf die starken Sorten Pergamentpapier angewandt, welches dadurch ein kautschukähnliches Ansehen und Anfühlen erhält und sich vortrefflich nähen lässt; die daraus gefertigten Decken mit genähter Einfassung, als Rasendecken für Touristen u. s. w., Unterlagen für Wöchnerinnen, Kinder und Kranke (auch gegen das Wundliegen) sind sehr praktisch und billig. Da der Stoff in allen Flüssigkeiten (ausgenommen in concentrirten Säuren) selbst in der Siedhitze unveränderlich ist, so lässt sich hieraus genügend auf die Dauerhaftigkeit und Brauchbarkeit desselben schliessen.

Nach einer Beobachtung von H. Kämmerer  $^1$ ) führt Jodsäurehydrat (JO<sub>5</sub> + 10 HO) Papier in Pergamentpapier über.

Sauerwein 2) macht Mittheilung über die Herstellung marmorirten Papiers 3). Vor etwa acht Jahren hat Tucker 4) ein neues Verfahren vorgeschlagen, welches der Verf. zu prüfen Gelegen-Statt des gewöhnlich angewendeten Tragantschleimes, welcher allerdings bei längerem Stehen dem Verderben ausgesetzt ist - weshalb man einen Zusatz von Alaun empfohlen hat - verwendet Tucker reines Wasser. Dagegen werden die Farben selbst mit einem Firniss abgerieben, welcher in der folgenden Weise bereitet wird: 1 Th. Dammarharz wird in 31/2 Th. (Gewicht) Terpentinol aufgelöst und von dieser Auflösung werden 2 Maass mit 1 Maass Leinölfirniss vermischt. - Mit diesem Firniss werden die betreffenden Farben in der Weise abgerieben, dass das Farbengemisch gehörig dünnflüssig ist, um leicht aufgetragen werden zu können. Zunächst wird nun die Grundfarbe auf das Wasser aufgetragen; die Farbe breitet sich sehr leicht über die ganze Oberfläche des Wassers aus und trocknet durch Verdunsten des Terpentinöls und Oxydation des Leinöls bald so weit ein, dass die dünne farbige Schicht beim Eintauchen eines

<sup>1)</sup> Kämmerer, Journ. f. prakt. Chemie LXXXV p. 454.

<sup>2)</sup> Sauerwein, Monatsbl. des Gewerbevereins f. das Königr. Hannover 1863 p. 2; Dingl. Journ. CLXX p. 238; Polyt. Centralbl. 1864 p. 201; Polyt. Notizbl. 1863 p. 259; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 317.

<sup>3)</sup> Karmarsch, Handbuch der mechan. Technologie 1858 Bd. II p. 1473.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1856 p. 313.

Glasstabes durchbrochen wird und auf diese Weise Lücken entstehen. In diese trägt man dann mit einem Glasstabe nach und nach in dem erforderlichen Verhältniss die anderen Farben ein. Schliesslich fährt man mit dem Glasstabe ebenfalls in den beliebigsten Zügen hin und her durch die Masse, wodurch die mannigfachsten Zeichnungen erhal-Alsdann legt man das zu marmorirende Papier auf die Oberfläche, jedoch muss dies mit grosser Vorsicht und Behutsamkeit geschehen; nach kurzem Verweilen wird der Bogen ebenfalls mit Vorsicht abgezogen, getrocknet und erst nach vollständigem Trocknen der Durch Reiben mit Achat bekommt das Papier Farben geglättet. leicht einen schönen Glanz. Ein Uebelstand bei dieser Methode ist. dass sehr viele Farben - und zwar viele schöne und sehr lebhafte Farben, wie z. B. die Bleifarben - von der Verwendung ausgeschlossen sind, da die schweren Farben im Wasser untersinken. - Ausserdem läuft man sehr leicht Gefahr, dass sich das fette Ocl ins Papier einsaugt und dies dadurch beschmutzt wird. was namentlich bei der Herstellung von marmorirtem Bücherschnitt zu beachten ist, da in Folge dieses Uebelstandes bei Mangel an Vorsicht leicht das so behandelte Buch verdorben werden kann. Um dies und die daraus entstehenden Unannehmlichkeiten zu vermeiden, ziehen die Buchbinder doch die äkere Methode vor und, wie Verf. auf eingezogene Erkundigungen erfuhr, bedient man sich in Hannover allgemein noch jener älteren Methode mit Tragantschleim. Bei der Darstellung von marmorirtem Papier ist dieser Uebelstand nicht so schlimm, da das Leinöl mit der Zeit bekanntlich erhärtet und also, wenn das Oel auch durchgeschlagen sein sollte, beim Aufkleben des Papiers doch keine Gefahr mehr vorhanden ist, den damit überzogenen Gegenstand zu verderben. Indess soll sich solches Papier schlecht aufkleben lassen.

## VII. Gruppe.

# Gerberei, Leimfabrikation.

Verarbeitung von Kautschuk und Guttapercha, Firniss und Kitt, Holzconservation.

#### Gerberei.

Zu den Methoden der Gerbstoffbestimmung von Hammer<sup>1</sup>), H. Fleck<sup>2</sup>), Müller<sup>3</sup>), Lipowitz<sup>4</sup>), E. Wolff<sup>5</sup>) u. s. w. sind im Laufe des verwichenen Jahres drei neue gekommen, nämlich die von R. Wildenstein<sup>6</sup>), von H. Risler-Beurat<sup>7</sup>) und von Gerland<sup>8</sup>).

Das Verfahren von R. Wildenstein, nur anwendbar bei solchen Gerbematerialien, deren Gerbstoff durch Eisenoxydsalze schwarz gefällt wird, also gerade bei den meisten der in der Gerberei zur Anwendung kommenden nicht, ist eine colorimetrische Probe und gründet sich auf die hellere oder dunklere Färbung, die Streifen von schwedischem Filtrirpapier mit einer Auflösung von eitronensaurem Eisenoxyd imprägnirt annehmen, wenn man sie in verdünnte Lösungen von Gerbenure (Abkochungen der Gerbematerialien nach der Methode von Lipowitz bereitet) taucht. — Nach der Methode von H. Risler-Beurat, die auf einem von Persoz<sup>9</sup>) vorgeschlagenen Verfahren fusst, fällt man die Gerbsäure durch Zinnchlorürlösung

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1860 p. 529.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 531.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 572.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 624.5) Jahresbericht 1861 p. 624.

<sup>6)</sup> R. Wildenstein, Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 137:

<sup>7)</sup> H. Risler-Beurat, Zeitschrift für analyt. Chemic 1863 p. 287.

<sup>8)</sup> Gerland, Chemical News 1853 p. 54; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 419; Répert. de chim. appl. 1863 p. 397.

<sup>9)</sup> Persoz, Traité de l'impression des tissus I p. 282.

als gerbsaures Zinnoxydul. Die Probeflüssigkeiten stellt man dar durch Auflösen von 10 Grm. reiner Gerbsäure in Wasser bis zu 1 Liter und eben so von 8 Grm. Zinnchlorür und 2 Grm. Salmiak. den Gerbstoffgehalt eines Stoffes zu bestimmen, kocht man 10 Grm. desselben mit Wasser aus, nimmt von dem auf 1 Liter gebrachten Decokt 100 Kubikcent. und lässt dieses Quantum in 100 Kubikcent. der Zinnlösung fliessen. Hierdurch bildet sich ein Niederschlag, dessen Volumen nach 10-12stündigem Absetzen an der Skala des Cvlinders abgelesen wird. Da man gleichzeitig zur Vergleichung einen Versuch mit 100 Kubikcent. Normalgerbsäurelösung anstellt, so lässt sich aus dem relativen Volumen der beiden Niederschläge der Gehalt an Gerbsäure bestimmen. Besser noch ist es, wenn man die Gewichtsanalyse anwendet und zu dem Ende den Niederschlag sofort abfiltrirt, auswäscht, trocknet und wägt. Hierauf glüht man einen jeden Niederschläg mit salpetersaurem Ammoniak und erhält so reines Zinnoxyd. Dieses berechnet man auf Zinnoxydul und zieht es von dem vorher gefundenen Gewichte des Gerbsäure-Zinnoxydul-Niederschlages ab, wodurch der Gehalt an Gerbsäure restirt. - Gerland führt die Bestimmung der Gerbsäure mit einer titrirten Lösung von Brechweinstein aus (welche im Liter 2,611 Grm. bei 1000 getrocknetem Brechweinstein enthält). 1 Aeq. Brechweinstein (= 332,2) erfordern 3 Aeq. Gerbsäure (= 3,212 = 636), um 1 Aeq. gerbsaures Antimonoxyd (= 789) zu bilden. 1 Kubikcent, der Brechweinsteinlösung fällt demnach 0,005 Grm. Gerbsäure. Diese Lösung bringt in verdünnten Gerbsäurelösungen keinen Niederschlag hervor, allein sobald man Salmiak zusetzt, entsteht sofort eine dicke geronnene Fällung von gerbsaurem Antimonoxyd, welche sich nach dem Umrühren klar absetzt, so dass die darüber stehende Flüssigkeit klar erscheint und man mit Leichtigkeit wahrnehmen kann, ob ein weiterer Tropfen der Brechweinsteinlösung noch neue Fällung erzeugt oder nicht.

Handtke<sup>1</sup>) ermittelte nach der von ihm herrübrenden Titrirmethode<sup>2</sup>) den Gerbstoffgehalt der Buchen- und Lärchenrinde in den verschiedenen Monaten eines Jahres. Aus den Resultaten der Analyse, hinsichtlich deren die Abhandlung nachzulesen sei, geht hervor, dass die Lärchenrinde zu jeder Jahreszeit reicher an Gerbsäure ist als die Buchenrinde (in 100 Th. trockner Lärchenrinde [Borke und Bast zusammen] finden sich unter 4,98, in der Mitte 7,30, in der Spitze 9,90 Proc. Gerbstoff, in der Buchenrinde unter denselben Verhältnissen 3,78, 4,64 und 5,58 Proc. Gerbstoff); dass der Gerbstoffgehalt beider Rindenarten zu jeder Jahreszeit von dem

2) Jahresbericht 1861 p. 626.

<sup>1)</sup> Handtke, Chemisch. Ackersmann 1863, Nr. 3 p. 186-189.

unteren Ende des Stammes an bis zum obersten regelmässig und in beträchtlicher Masse zunimmt, resp. dass die Rinden der jüngeren Pflanzentheile immer gerbsäurereicher sind als die älteren; dass der Bast der Lärche an der Spitze des Baumes nahezu zweimal, in der Mitte des Baumes nahezu dreimal, an der Wurzel des Stammes nahezu über dreimal so reich an Gerbsäure ist als die äussere Borke; dass auch bei dem Baste für sich eine deutliche Steigerung des Gerbsäuregehaltes von unten nach oben wahrzunehmen ist; dass die Buchenrinde im Winter am reichsten, im Sommer am ärmsten an Gerbsäure ist, der Lärchenbast dagegen am reichsten im Frühjahre, am ärmsten im Winter.

Thiel<sup>1</sup>) giebt in seinem Berichte über die zu gewerblichen Zwecken verwendeten vegetabilischen Substanzen auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 interessante Notizen über die Gerbmaterialien (die Gewinnung der Eichenrinde im Odenwalde, von neuen Gerbstoffen die Wurzel von Statice coriaria, die Blätter von Pistacia lentiscus und Myrthus communis, die Früchte von Terminalia belirica, T. chebula etc. etc.).

Die verschiedenen Vorbereitungsarbeiten mit den Häuten von ihrer Einsetzung in die Gerbekufen werden meist mit der Hand ausgeführt und sind daher sehr zeitraubend und kostspielig. Jullien<sup>2</sup>) (in Marseille) hat nun eine Maschine construirt, welche diese Arbeiten vollkommener, rascher und bei geringem Krafterforderniss auch wohlfeiler ausführen soll. Das Wesentliche der Maschine ist eine grosse mit Kautschuk überzogene Trommel, welche in Bewegung gesetzt wird. Eine Anzahl Walzen übt auf die zu bearbeitende Haut einen Druck aus, so dass sie auf der grossen Trommel festgehalten wird. Zwischen den Presswalzen befindet sich eine Anzahl Arbeitswalzen, mit Stahlklingen besetzt, welche die Haare, die Unebenheiten und die Fleischtheile von der Haut entfernen; sie üben dabei einen Druck aus, den man durch Gewichte beliebig reguliren kann. Hinsichtlich des Näheren sei auf die mit Abbildung versehene Abhandlung verwiesen.

J. Wagmeister<sup>3</sup>) (in Pögstall in Oesterreich) beschreibt die Fabrikation des rothen Juftenleders, wie sie in seiner Fabrik ausgeführt wird. Die gereinigten und gegerbten Kuhhäute werden grundirt, d. h. mittelst einer Bürste mit Zinnchloridlösung (wie gewöhnlich aus Zinnsalz, Salzsäure und Salpetersäure dargestellt) eingerieben. Als Farbe nimmt man eine mit Weinstein versetzte Ab-

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862; Berlin 1863 p. 645 bis 655.

<sup>2)</sup> Jullien, Génie industriel, 1863 Mai p. 261; Dingl. Journ. CLXIX p. 333.

<sup>3)</sup> J. Wagmeister, Dingl. Journ. CLXVIII p. 898; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 62; Polyt. Centralbl. 1863 p. 764.

kochung von Rothbolz). Die Häute werden wie zum Schwarzfärben nur auf der Fleischseite eingeschmiert, gewalkt und mit wollenen Lappen abgewischt, worauf dann die Narben im noch halbfeuchten Zustand aufgedrückt werden. Sind die Häute dann vollkommen getrocknet. so werden sie aufgekraust und mit der erwähnten Beize 2- bis 3mal gut eingerieben, und sodann mit der noch warmen oder warm gemachten Farbe 2- bis 3mal überfärbt. Das Grundiren und das Ausfärben nimmt man mit Bürsten vor, taucht aber die Bürsten nicht in die Brühe, sondern giesst etwas von den Flüssigkeiten auf die Haut, worauf man schnell mit den Bürsten die Arbeit beginnt, um so viel als möglich eine gleichfarbige Verbreitung zu erzielen, dass eben die gefärbte Haut sich durchaus gleich in dem Farbentone zeigt. Die Farbe muss sogleich nach dem Verreiben des Grundes aufgetragen werden. weil dieser dann noch feucht ist und die Farbe besser fängt und keine Flecken entstehen können. Zu diesem Ende ist es gut, dass zicei Arbeiter diese Arbeit verrichten, jeder färbt eine halbe Seite und zwar zu gleicher Zeit; so ist dem Umstande vorgebeugt, dass die Farbe auf der einen Hälfte eintrocknen kann, während auf der anderen Hälfte die Färbung noch fortgesetzt wird. Sollte die Farbe nicht gleichförmig sein, so wird da, wo lichte Flecken sind, mit der Farbe nachge-Diese rothe Farbe ist sehr dauerhaft und hält so lange als das Leder dauert : man kann daher die Häute in diesem Zustande für das weitere Zurichten im Gewölbe aufbewahren. Im schon geschmierten Zustande lassen sich die längere Zeit aufbewahrten Häute schlecht ausfärben und man muss sie dann in lauwarmem Wasser aufweichen. worauf man wie mit frisch gegerbten Häuten verfährt. Appretur wird das ausgefärbte Leder auf der Fleischseite mit Lohbrühe angeseuchtet, plangirt und geschlichtet und dann getrocknet; zuletzt gekrispelt und aufgekraust. Ein besonders gefälliges Aussehen erhält dieses rothe Justenleder, wenn man mittelst eines Waschschwammes Leimwasser auf die Farbenseite aufträgt. Die Farbe bekommt einen angenehmen Glanz und ein eigenthümliches Feuer, nur muss dieses Leimwasser nicht zu stark sein und auch nicht zu viel davon aufgetragen werden.

C. G. Reischauer<sup>1</sup>) beschreibt in einer Arbeit über das Trocknen conglutinirender Substanzen einige Versuche, die zur Erläuterung des Vorganges beim Gerben (nach der Anschauungsweise von Knapp<sup>2</sup>)) dienen sollen. Er meint, dass in Folge der Weichheit der im Aether über Chlorcalcium getrockneten Lederhaut ohne jede weitere Behandlung, diese Haut vielleicht für gewisse Zwecke, wo

<sup>1)</sup> C. G. Reischauer, Dingl. Journ. CLXX p. 54.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1858 p. 532.

der höchste Grad von Weichheit erfordert wird, für Klavierhammerladen u. dergl. dienen könnte.

H. Schwarz 1) giebt folgende Beschreibung der Lederfabrik von Bevington und Söhnen (Neckinger Mills, Bermondsey, London), welche leichte Häute von Schafen, Ziegen, jungen Kälbern, auch Seebundsfelle u. s. w. zu Saffian, Handschuhleder u. dergl. verarbeitet. Die zu Saffian bestimmten Schaffelle werden zuerst in reinem Wasser (d. h. Themsewasser) aufgeweicht, dann in Kalkmilch macerirt, bis die Wolle hinreichend gelockert ist, um mit der Hand ausgerauft werden zu können. Um diese Wolle vom Kalk zu befreien, wird sie in Waschtrommeln mit Wasser ausgewaschen, dann auf Horden getrocknet und als Gerberwolle zu geringeren Wollgeweben, besonders zu den in England so massenhaft verbrauchten Wolldecken (Biankets) Die von der Wolle befreiten Häute werden auf dem Schabebock ausgestrichen, von den Fleischtheilen, Blut etc. gereinigt und die unnützen Theile durch Abschneiden beseitigt, worauf sie höchst sorgfältig ausgewaschen werden. Hierzu dienen ähnliche Waschtrommeln, wie sie in der Bleicherei und Färberei mit so vielem Erfolg angewendet werden. Es sind liegende Trommeln von Holz, von etwa 9 Fuss Durchmesser und 3-4 Fuss Breite des Kranzes. Sie drehen sich mit ihrer horizontalen Achse in Lagern und werden durch Räderverbindung von der Dampfmaschine aus langsam in Umdrehung versetzt. Durch Scheidewände, die von der Achse nach der Peripherie gehen, sind sie in vier Abtheilungen gebracht, in die durch Mannlöcher die Hunte eingebracht werden. Die innere Seite des Kranzes ist mit Leisten besetzt, welche die Häute bei der Umdrehung der Trommel etwas mit in die Höhe nehmen, worauf sie auf die Scheidewände mit einem mässigen Schlage auffallen, wodurch eine ähnliche, mechanisch reinigende Wirkung entsteht, wie durch das Walken des Tuchs oder das Schlagen der Wäsche. Oben auf den Kranz der Trommel fliesst Wasser auf, das in dunnen Strahlen aus einem querübergehenden, fein durchlöcherten Rohre herausspritzt. Der Kranz der Trommel ist eben so durchlöchert. Damit aber das Wasser möglichst vollständig in das Innere der Trommel gelangt, ist der äussere Kranz mit schmalen Leistchen im Zickzack benagelt und zwar so, dass die Durchbohrungen in die einspringenden Winkel der Zickzacklinien zu liegen kommen. Auf diese Art fliesst ungemein wenig Wasser ungenützt über den Kranz der Trommel ab. In der in Rede stehenden Fabrik sind vier solcher Waschräder vorhanden, die in einem gemeinsamen Gerinne lagen, in welchem das schmutzige Wasser abfloss.

<sup>1)</sup> Durch Breslauer Gewerbehl. 1863 im Polyt. Centralbl. 1863 p. 1013; Württemb. Gewerbebl. 1863 p. 294; Répert. de chim, appl. 1863 p. 343.

Durch eine genügend lange Behandlung in diesen Waschrädern wird der Kalk auf das vollständigste ausgewaschen, und die Felle somit auf Dies geschieht, um die helle das Beste zum Gerben vorbereitet. reine Farbe des Leders nach Möglichkeit zu schonen, weil es sonst unmöglich wäre, darauf reine und schöne Farben zu erzielen, mit Sumach und zwar auf folgende sinnreiche Art und Weise. Die einzelnen Häute werden zu Beuteln zusammengenäht, in die man, bevor man sie schliesst. Sumachpulver hineinbringt. Diese so erhaltenen Säcke werden nun in grosse Kessel geworfen, die im Boden versenkt angebracht und mit mehr oder weniger starker, klarer Sumachbrühe angefüllt In diesen Kesseln von vielleicht 12 Fuss Durchmesser werden nun die Beutel durch hin- und hergehende Rührarme bewegt. Theilweise untergetaucht, steigen sie wieder zur Höhe, um aufs Neue zu verschwinden und werden so auf das Gleichmässigste von aussen und innen durchgegerbt. Dies wird wesentlich dadurch befördert, dass vier solcher Gerbekessel vorhanden sind, die mit immer stärkerer Sumachbrühe gefüllt werden. Die Häutebeutel kommen zuerst in die schwächste Lösung, verweilen darin 4 Stunden, kommen dann in die folgende stärkere Brühe, wo sie eben so lange verweilen u. s. w., bis endlich in der letzten stärksten Brühe die Gerbung vollendet wird. Die Beutel werden dann aufgetrennt, der Sumach herausgenommen und zur Bereitung schwacher Gerbebrühen benutzt; die Häute hierauf ausgespült, ausgestrichen und an der Luft getrocknet. Die zugerichteten Blössen werden auf diese Art in 24 Stunden in fertiges Leder verwandelt. Nach dem Trocknen folgt noch das sogenannte Ausfalzen, wozu das Leder über einen Holzbock gehangen und mit einer Art stumpfem Spaten ausgestrichen Nur selten wird dieses Leder ungefärbt angewendet. kann es durch das Sonnenlicht im feuchten Zustande oberflächlich bleichen. Die überwiegende Menge dieser Ledersorten wird gefärbt. Dies geschieht mit Orseille, Safflor, in neuerer Zeit auch vielfach mit den Anilinfarben und zwar durch einfaches Durcharbeiten in sehr flachen Färbekufen, die mit der durch Dampf erwärmten Brühe gefüllt Die Temperatur darf hierbei 40-450 C. kaum auf Augenblicke übersteigen, indem dieses Leder sich sonst leicht in Leimsubstanz umwandelt, zusammenschrumpft und ganz brüchig wird. Arbeiter, der die Leder in der Farbebrühe mit seinen Händen durcharbeitet, hat schon das richtige Gefühl, um die Flüssigkeit nicht zu Nach dem Färben folgt wiederum ein sorgfältiges warm anzuwenden. Auswaschen und Trocknen.

Sehr wichtig sind die nun folgenden Operationen des Appretirens. Glatte Saffiane, die nur genügenden Glanz erhalten sollen, werden mit etwas Baumöl eingerieben und dann mittelst eines Glättsteins, der mit der Hand geführt wird, geglättet. Sollen die Leder feine Fur-

chen zeigen, so werden sie mittelst einer Maschine behandelt, die folgendermaassen construirt ist. Auf einer horizontal gelagerten Achse sind vier Arme befestigt, die ein Kreuz bilden. An den Enden dieser Arme sitzen Rollen von hartem Holze, die schwach gerieft sind. Leder liegt auf einer etwas elastischen Unterlage und wird nun, sobald das Kreuz in Drehung versetzt wird, von den gerieften Holzrollen ge-Indem man dasselbe allmälig fortschiebt, wird es auf seiner ganzen Oberfläche gleichmässig gefurcht. Auch gekreuzte Linien werden als Verzierung gebraucht. Hierbei werden meist zwei Arten Rollen angewendet, von denen die eine etwas feiner gefurcht ist. Man bearbeitet dann das Leder zuerst mit den gröber gefurchten Rollen in der einen, mit den feiner gefurchten in der anderen Richtung, wodurch die kleinen spitzen Rauten entstehen, mit denen das Leder be-Die Portemonnaies zeigen häufig auf ihren Ledertheilen tiefere, parallel laufende Furchen. Diese werden gleich auf den ganzen Häuten angebracht. Man legt das fertig appretirte Leder auf eine grosse langsam sich drehende Holzwalze. Darüber läuft eine gerade Stange hin, auf der ein kleiner Support verschoben werden kann, der eine oder mehrere drehbare Metallscheiben mit zugeschärftem Rande trägt. Indem man diese Scheiben auf dem Leder ruhen lässt und die unten liegende Walze umdreht, werden dem Leder die entsprechenden Furchen eingedrückt. Nach jeder Umdrehung wird der Support gehoben und um den entsprechenden Abstand verschoben.

Die Handschuhleder, wozu man Smyrnaer Ziegenfelle, indessen auch andere dünne Häute verwendet, werden mit Eigelb, Alaun, Kochsalz und Mehl gegerbt. Das abfallende Eiweiss dient zum nachträglichen Glaciren. Die sogenannten dänischen Leder werden mit Weidenrinde lohgar gemacht, alsdann aber nachträglich verdünnt, indem man sie im trockenen Zustande über einen Bock hängt und auf der Fleischseite mit einem scharfen spatenartigen Eisen rauh macht, alsdann aber mittelst einer runden Stahlscheibe bearbeitet, die in der Mitte ein Loch zum Anfassen hat. Die Peripherie ist scharf zugeschliffen; sie wird alsdann mit einem glatten Stahl gestrichen, um die Schneide umzulegen und so einen Grat bervorzubringen, der nun schneidend wirkt. Dickere Felle werden auch im Zustande der nassen Blössen, d. h. nachdem die Haare herunter sind, gespalten. spannt sie in die Furche einer Holzrolle durch Einlegen einer passenden Leiste ein, schlägt sie dann darum herum und rückt nun die Rolle unter ein ungemein scharfes Messer, das durch die Maschine sehr rasch hin- und hergezogen wird. Die Klinge des Messers steht senkrecht mit der Schneide nach unten. Es greift zuerst in der Mittellinie der Haut an. Die Narbenseite wird auf der Holzrolle aufgewun-

Die abgeschnittene, ungleichmässig starke Fleischseite wird zwischen dem Messer und einer Unterlage nach der anderen Seite her-Ist die Hälfte der Haut gespalten, wird mit der anderen auf gleiche Weise verfahren. Auch Seehundshaute mit und ohne Haare werden in der Bermondseyer Fabrik gar gemacht. Die schwarzen Glanzleder werden wie gewöhnlich lohgar gemacht und dann mit der meist dunkelschwarzen, glänzenden Schicht bedeckt. Es ist dies ein Gemisch von sehr stark eingekochtem Leinölfirniss. Kienruss und etwas Indig oder Berlinerblau. Dieses Gemisch wird auf die auf einer glatten Holztafel ausgebreiteten Leder mit Bürsten aufgetragen und mit den Händen eingerieben. Das dazu bestimmte Lokal ist stark erwärmt, so dass die Arbeiter darin mit entblösstem Oberkörper arbeiten. Nach dem Einreiben des Firnissüberzugs gelangen die Leder in eine ziemlich stark geheizte Kammer, worin das Leinöl austrocknet. Um einen gleichmässigen Ueberzug zu erlangen, muss diese Operation 3-4mal wiederholt werden. Zuletzt wird wahrscheinlich noch ein Weingeistlack aufgetragen, um den höchsten Glanz zu erzielen.

Das Färben der Schaffelle mit der Wolle erfordert grosse Geschicklichkeit und eine besonders sorgfältige Behandlung, damit die Wolle nicht gelockert und angegriffen wird. Es werden vorzugsweise die Felle der englischen Schafe mit langer feiner Kammwolle angewendet. Man weicht dieselben ein, wäscht sehr sorgfältig, nöthigenfalls mit Schmierseife, um jede Spur von Wollschweiss, Schmutz etc. zu beseitigen, reinigt dann auch die Fleischseite durch Ausstreichen, Abschneiden u. s. w. von anhängenden Häuten, Blut u. s. w. und schreitet nun zum Gerben, indem man ein Gemisch von Alaun, Kochsalz und Mehl (vielleicht auch etwas Oel oder Fett) auf der Fleischseite einreibt. dann die Felle, mit je zwei Fleischseiten auf einander, zusammenlegt und auf Haufen setzt. Man darf die dabei eintretende Temperaturerhöhung ja nicht zu hoch steigen lassen, setzt daher die Haufen bald um und wiederholt dies, bis die Gerbung erreicht ist. Diese ist immerhin nur eine Alaungare, und das Leder würde beim Einbringen in heisses Wasser theilweise wieder zerstört und vielleicht gar in Leimsubstanz umgewandelt werden. Es darf daher die Färbeflotte für die Wolle, die, um hinreichend helle Farbentöne zu erhalten, ziemlich warm angewendet werden muss, mit dem eigentlichen Leder nicht in Berührung kommen. Man spannt deshalb die gegerbten Felle mittelst Bindfaden in einem hölzernen Rahmen ein, der nun mit der Wolle nach unten hängend, mittelst eines Stricks und einer Rolle emporgezogen und langsam in die Färbeflotte hinabgelassen wird, die in einem höchstens vier Zoll tiefen, länglich viereckigen Kasten enthalten ist. Indem man auf diese Art nur die Spitzen der Wollhaare färbt, erhält man schöne Produkte. Die Farben sind äusserst glänzend, meist

Theerfarben, allerdings aber auch wenig haltbar. Aus den beim Zuschneiden der Decken erhaltenen Abfällen werden die bekannten Lampenteller etc. gefertigt. Nach dem Färben folgt ein sorgfältiges Auswaschen, das Trocknen an der Luft und endlich ein gründliches Ausklopfen, um die Wollhaare zu trennen und anhaftenden Schmutz und Staub zu beseitigen.

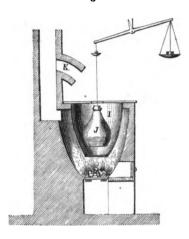
#### Firnisse und Harze.

Die im vorigen Jahresberichte im Auszuge mitgetheilte Arbeit Violette's 1) über den Copal und über die Darstellung der fetten Copalfirnisse ist im Bulletin de la société d'encouragement?) nun ausführlich (mit Abbildungen versehen) erschienen. Wir geben daraus folgenden Auszug: Auf Grund seiner Untersuchung über das Verhalten des Copals in höherer Temperatur und die Löslichkeitsverhältnisse desselben empfiehlt er den Copalfirniss auf folgende Weise zu bereiten: Man schmilzt den Copal zuvörderst bei 3600 so lange. bis er 20-25 Proc. seines Gewichts verloren hat, und löst sodann den geschmolzehen Copal bei 1000 in der geeigneten Mischung von Leinöl und Terpentinöl auf. Die Erhöhung der Temperatur bei dem Auflösungsprocess des Copals bezweckt nur die Beschleunigung der Operation, denn der vorschriftsmässig geschmolzene Copal löst sich schon in der kalten Oelmischung auf. Die Schmelzung und Destillation des Copals ist eine Operation, welche wegen Einhaltung einer bestimmten Temperatur im grossen Maassstab schwierig auszuführen Die vom Verf. vorgeschlagenen und geprüften Apparate sind Fig. 95-100 abgebildet. Die in Fig. 95 (S. 652) skizzirte Vorrichtung besteht aus einem in einen Ofen eingesetzten Thontiegel I von 0,2 Meter Durchmesser und 0,3 Meter Tiefe. Man erhitzt den Tiegel so stark, dass Zink darin zum Schmelzen kommt, Antimon aber nicht; dann bringt man den Ballon J in den Hohlraum des Tiegels; der Ballon enthält 300 Grm. Copal und ist an einer Waage aufgehängt, deren rechte Waagschale die Tara für Ballon und Copal, deren linke Schale ein Viertel des Gewichts des Copals, 75 Grm., enthält. Die Copalöldämpfe ziehen durch die Schornsteinöffnung K ab; sind 75 Grm. oder 25 Proc. derselben vom Gewicht des Copals abdestillirt, so stellt sich der Waagbalken in die horizontale Lage; der Ballon wird nun aus dem Tiegel heraus gehoben und die Destillation ist beendet. Man vertheilt sodann den geschmolzenen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 648.

<sup>2)</sup> H. Violette, Bullet. de la société d'encouragement, 1862 Nov. p. 643; Dingl. Journ. CLXVII p. 371; Polyt. Centralbl. 1863 p. 403.

Fig. 95.



Copal durch Umschwenken an den Wänden des Ballons, lässt ihn etwas abkühlen und fügt 450 Grm. Terpentinöl und 150 Grm. Leinöl zur Lösung hinzu.

Fig. 96 und 97 stellen einen anderen Destillationsapparat im Längs- und Querdurchschnitt nach den Linien XY, beziehentlich WZ dar. L ist ein gusseiserner Block von ungefähr 150 Kilogr. Gewicht; vermöge seiner grossen Masse kann man denselben leicht auf einer bestimmten Temperatur erhalten. Man erhitzt ihn bis auf einer

Fig. 96.

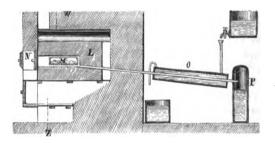
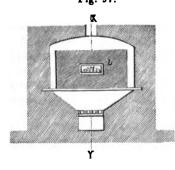


Fig. 97.

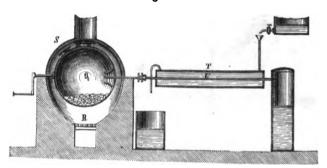


4000 (bis Zink schmilzt), bringt dann in den inneren hohlen Raum desselben das Kästchen M mit 50 Grm. Copal. Dieses Kästchen ist 0,20 Meter lang, 0,10 Meter breit und 0,05 Meter hoch. Man feuert hierauf gelinde weiter, so dass der Block nicht auskählt. Die Copalöldämpfe ziehen durch ein Rohr aus dem mit dem Deckel N gut verschlossenen Raum ab, werden vermittelst des Kühlappa-

ats O condensirt und sammeln sich in dem Gefäss P als eine gelbe, lare Flüssigkeit an; haben sich 10 bis 12 Kubikcent., entsprechend lem vierten Theil des Copals, angesammelt, so wird die Operation anterbrochen, das Kästchen M herausgezogen und der Copal zu dünnen Platten ausgegossen.

Eine weitere Abänderung des Destillationsapparates ist in Fig. 98 abgebildet; Q ist eine kupferne, innen versilberte 1) Kugel von 0,50



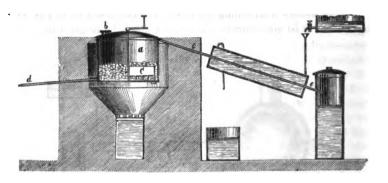


Meter Durchmesser, welche vermittelst einer Kurbel um eine horizontale Axe gedreht werden kann; R stellt den Ofen dar, S einen beweglichen Dom, der bei der Füllung der Kugel abgehoben werden kann: T den Kühlapparat, U die Gasleitungsröhre, welche durch einen Stulp luftdicht mit dem hohlen Zapfen der Kugel verbunden ist. der Copal (5 Kilogr, per Destillation) eingefüllt und die Oeffnung der Kugel gut verschlossen worden ist, wird müssig gefeuert und die Kugel langsam gedreht; die Menge des überdestillirenden Oeles zeigt den Gang der Operation an; nach demselben regulirt man das Feuer. die genügende Menge Oel übergegangen, so beendet man die Destillation; man nimmt den Dom S weg, löst die Verbindung der Röhren, hebt die Kugel heraus und setzt eine zweite gefüllte ein, um den Process sofort von Neuem zu beginnen. Der Verf. bemerkt, dass man zwar mit Hilfe dieses Apparats wegen der Drehbarkeit der Kugel den Copal sehr gleichmässig erhitzen könne, dass man aber die Temperatur nicht bestimmen und auf den Gang der Destillation nur aus der Quantität der Condensationsprodukte schliessen könne. In dem in

<sup>1)</sup> Der Verf. empfiehlt die Apparate nicht aus Eisen anzufertigen, weil der Copal dadurch schwarz gefärbt wird.

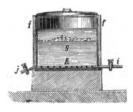
Fig. 99 abgebildeten Apparat ist die Kugel des eben beschriebenen Apparats durch eine fest stehende Blase ersetzt, in welcher der ge-

Fig. 99.



schmolzene Copal vermittelst eines Rührapparates bewegt wird. Die kupferne, innen versilberte Blase a besitzt einen Durchmesser von 1 Meter und eine Höhe von 0,7 Meter; sie ist bis auf den Deckel vollständig in dem Ofen eingemauert und kann 100 Kilogr. Copal fassen. b ist die Oeffnung zum Einfüllen, c der Rührapparat, d die Abzugsröhre für den geschmolzenen Copal, e die Ableitungsröhre für das Copalöl. Dem Arbeiter dient auch hier nur das Auftreten des Copalöls als Index für die Temperatur; indessen könnte hier eine leichtflüssige Legirung zur Temperaturmessung angebracht werden. Der in Fig. 100 dargestellte Apparat dient zur Auflösung des Copals;

Fig. 100.



f ist ein cylindrisches Gefäss aus verzinntem Kupfer oder verzinktem Eisenblech von 1 Meter Durchmesser und 1 Meter Höhe; dasselbe wird durch einen Deckel verschlossen, um die Verflüchtigung des Terpentinöls zu verhindern, und ist mit einem Holzmantel umgeben, um die Abkühlung zu verringern; g ist ein Rost aus verzinntem Eisendraht, in 0,20 Meter Höhe über dem Boden angebracht. Auf ihn bringt man, nachdem 100 Kilogr. Leinöl und 300 Kilogr.

Terpentinöl eingeführt worden sind, 100 Kilogr. Copal; hieraus resultiren 5 Hektoliter Firniss. Durch das auf dem Boden des Gefässes f liegende Schlangenrohr h kann nach Oeffnung des Hahnes i Dampf be-

hufs Erwärmung des Lösungsmittels geleitet werden; durch das Rohr i lässt man den fertigen Firniss ab.

C. H. Worlée<sup>1</sup>) (in Hamburg) giebt merkantilische Notizen über die verschiedenen Sorten Copal. Ebenso auch Henkel<sup>2</sup>) (in Tübingen).

Wiederhold 3) giebt folgende Vorschrift zur Darstellung des schwarzen elastischen Lederlacks oder Blaulacks, welcher zur Fabrikation der lackirten Häute und Felle dient. den Blaulack dar, durch Kochen von Leinöl mit Berlinerblau, woher dermelbe wahrscheinlich auch seinen Namen erhalten hat. farbt sich hierbei tief dunkelbraun und wird dickflüssiger unter Entwickelung verschiedener Gase. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis der Firniss die erfahrungsmässig erforderliche Consistenz erlangt hat, dann lässt man ihn erkalten und einige Zeit stehen, wodurch sich ein Bodensatz bildet. Mit dem flüssigen Theile wird sodann das zu lackirende Leder angestrichen und in den Lackiröfen einer Temperatur von 30 bis 360 C. ausgesetzt. Hierdurch erhält der Lack seine eigenthümliche Consistenz und den bekannten prachtvollen Glanz. Untersucht man, um eine nähere Kenntniss über den beim Kochen des Lackes stattfindenden chemischen Process zu gewinnen, den gebildeten Bodensatz, so findet man, dass derselbe aus einem in Terpentinöl löslichen Harze besteht, welches das angewendete Berlinerblau noch völlig unzersetzt umhüllt. Bei Behandlung des Lacksatzes mit Terpentinöl bleibt nämlich reines Berlinerblau (wol nur ein Theil? d. Red.) unlöslich zurück, während das Harz in Lösung geht. Es hat hier also, meint der Verf., ein sogenannter katalytischer Process stattgefunden, in Folge dessen sich unter anderen flüchtigen Produkten aus dem Leinöl ein Körper bildet, welcher bei einer Temperatur von 30 bis 360 sich in ein wirkliches Harz verwandelt. Dieses künstliche Harz kommt den natürlichen Harzen nicht nur gleieh, sondern übertrifft dieselben noch in wesentlichen Eigenschaften.

Bei der Bereitung vorstehenden Lackes bleibt das Berlinerblau, sagt der Verf. in einer späteren Notiz 4), unzersetzt und bildet in Ver-

<sup>1)</sup> C. H. Worlée, Polyt. Centralbl. 1864 p. 325; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1864 p. 96; Jahrbuch f. Pharm. XXI p. 98.

<sup>2)</sup> Henkel, Jahrbuch f. Pharm. XXI p. 193.

<sup>3)</sup> Wiederhold, Neues Gewerbebl. für Kurhessen, 1863 p. 161; Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 302; Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 570; Neues Jahrbuch für Pharm. XIX p. 41; Dingl. Journ. CLXVIII p. 457; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1175; Polyt. Notizbl. 1863 p. 200: Chem. Centralbl. 1863 p. 687.

<sup>4)</sup> Wiederhold, Neues Gewerbebl. für Kurhessen, 1863 p. 131; Polyt. Notizbl. 1863 p. 212; Dingl. Journ. CLXIX p. 147; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1245.

bindung mit einem Harze den Bodensatz, welcher sich beim Erkalten und Stehenlassen des fertigen Lackes abscheidet. Aus dem Lacksatz kann man das Berlinerblau auf folgende Weise wieder gewinnen: Auf 1 Pfd. Lacksatz berechnet, löst man 1 Pfd, rohe calcinirte Soda in 10 Pfd. Wasser auf und erhitzt die Lauge auf circa 70 bis 800 C. Mit dieser Lösung übergiesst man den Lacksatz, am besten in einem Gefäss von Steingut, rührt die Masse gehörig um, lässt den festen Theil sich absetzen und filtrirt. Der Rückstand wird alsdann mit Wasser von 80 bis 1000 C. so lange ausgewaschen, bis dasselbe geröthetes Lakmuspapier nicht mehr blau färbt, die Lösung ebenfalls filtrirt und mit der ersten Lösung vereinigt. Hierauf behandelt man den Rückstand mit 7 Pfd. kochender roher Salzsäure, filtrirt und wäscht mit Wasser in derselben Weise wie vorher so lange aus, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr roth gefärbt wird. Schliesslich giesst man die Natronlauge und die salzsaure Lösung unter beständigem Umrühren in einem geräumigen Gefässe zusammen. Es bildet sich dann sofort wieder Berlinerblau, welches sich rein abscheidet : man bringt dasselbe auf Filter, wäscht es gehörig aus und trocknet es in bekannter Weise, wornach es von Neuem wieder in Gebrauch gezogen werden kann.

Violette 1) beschreibt die Gewinnung des Terpentinöles und des Harzes aus dem Terpentin (in Frankreich). bekannt, bezeichnet man mit dem Namen Terpentin den harzartigen Saft, welcher von selbst oder aus künstlich erzeugten Oeffnungen den Stämmen einiger Arten Bäume aus der Familie der Coniferen entquillt. Die Masse erscheint als eine weissliche, undurchsichtige, teigartige und honigähnliche Materie, welche aus einem flüchtigen Oele und einem darin aufgelösten Harze gebildet wird. Die Trennung beider Substanzen ist Aufgabe der Harzindustrie. Mit dem Namen Galipot oder Fichtenharz wird speciell derjenige Terpentin bezeichnet, welcher sich an den Rändern der Einschnitte am Stamme festsetzt: mit Colophonium (Spiegelharz, griechisches Pech) werden die Substanzen bezeichnet, die nach der Destillation zurückbleiben, während das flüchtige Oel abgeschieden wurde. Die jährliche Produktion an Terpentin beträgt in Frankreich an 450,000 Fass zu je 350 Kilogr., und es repräsentirt dieser Rohstoff der Harzindustrie, beim mittlern Preise von 60 Fr. per Fass, einen Werth von etwa 27 Millionen Frcs. Die Operationen der Schmelzung, Filtration und Destillation werden noch in sehr unrationeller Weise ausgeführt. Da die Erwärmung meist noch über offenem Feuer stattfindet, so steigt die Temperatur

<sup>1)</sup> Violette, durch Deutsche Industriezeitung 1863 Nr. 26; Dingl. Journ. CLXIX p. 157; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1178.

viel zu hoch, denn statt dass sie 1000 C. betragen sollte, steigt sie meist auf 150 bis 2000. Es ist daher durchaus nöthig, statt des direkten Feuers durchgängig Wasserdampf anzuwenden. Indem derselbe das geschmolzene Terpentin durchzieht, nimmt er den ganzen Antheil des darin enthaltenen flüchtigen Oeles, also etwa 18 bis 22 Proc. desselben, mit sich fort; mit Hilfe des Wasserdampfes wird es daher möglich, die ganze Quantität des im Rohterpentin enthaltenen Terpentinöls, und zwar im reinsten Zustande, zu gewinnen, während das Harz in keinerlei Weise schädlich afficirt wird. Der Apparat. dessen sich Violette bei der Versrbeitung des Rohterpentins bedient, um Schmelzung, Filtration und Destillation durch Anwendung des Wasserdampfes zu bewirken, besteht aus zwei kupfernen eiformigen Gefässen, die durch ein kurzes Rohr mit einander in Verbindung gesetzt sind; mittelst desselben lässt sich ein Quantum von etwa 4000 Kilogr. auf einmal in Arbeit nehmen. Das untere Gefäss ist an der untern Hälfte mit einem gusseisernen Mantel, ausserdem aber noch im Innern mit einem Schlangenrohre versehen; die Füllung und Reinigung des Apparats erfolgt durch ein Mannloch und ein Abzugsrohr für die Destillationsprodukte communicirt mit einem Kühlapparat; das Ablassen der breiartigen Rückstände erfolgt durch ein im untern Theile angebrachtes Zapfenloch, welches mittelst einer kupfernen Stange, die sich in einer Mutter im gusseisernen Mantel einschrauben lässt, geschlossen wird. Der Wasserdampf kann durch acht Röhren, die durch ein den Apparat umschliessendes Rohr vereinigt sind, in die Terpentinmasse im Apparat eingeleitet werden, um die Destillation direkt zu vollziehen. Die Operation wird überhaupt in folgender Weise ausgeführt. Man trägt durch das Mannloch 4000 Kilogr. Rohterpentin ein und schliesst den Apparat wiederum; hierauf lässt man Dampf in die Schlange und den Mantel eintreten, wobei dem Condensationswasser genügender Abzug zu verschaffen ist. Nach etwa 2 Stunden ist die Harzmasse im Flusse. Sobald sich die vollständige Schmelzung vollzogen hat (wovon man sich vielleicht durch ein angebrachtes Fenster unterrichten könnte), lässt man den Dampf durch die vorerwähnten acht Röhren in den Apparat einströmen; die Destillation beginnt und giebt sich durch den Austritt von Wasser und Oel am Condensator kund. Die Dampfeinströmung ist mit Rücksicht darauf, dass keine harzigen Bestandtheile mit in den Condensator übergerissen werden, zu regeln und überhaupt mit Vorsicht ins Werk zu setzen. Während der Destillation lässt man fortwährend Dampf in die Schlange und den Doppelboden einströmen. dieser Weise vollzieht sich dieselbe in etwa 8 Stunden. Oel ausgetrieben ist, was daran zu merken, dass nur noch reines Wasser am Condensator ausfliesst, schliesst man die Dampfeinströmungsrobre, erwärmt aber den Apparat mittelst der Schlange und des Doppelbodens so lange, bis alles Wasser aus den Rückständen ausgetze Nachdem dies erfolgt, ist es nöthig, die Harzmasse, welche alle Unreinigkeiten des Rohstoffs noch enthält, zu filtriren. Filter befindet sich unter dem Destillationsapparat, um letztern direkt in dasselbe entleeren zu können, und ist folgendermaassen angeordnet: Es besteht im Wesentlichen aus einem eisenblechenen Cylinder von 1.4 Meter Durchmesser und 1,5 Meter Höhe; der obere Theil desselben ist mit einem Mannloche, einem Dampfeinlass - und einem Dampfablassrohre versehen. Unterhalb ist ein durchbohrter beweglicher Boden mit dem Cylinder durch acht Oefen mit Vorsteckern verbenden; dieser Boden besteht aus zwel Scheiben von 1 Centim. starken Eisenbleche: sie sind 6 Centim. von einander entfernt und werden von einer 12 Centim. im Durchmesser haltenden Abtheilung durchsetzt, durch welche die filtrirte Substanz entweicht. Scheibe ist ein durchbohrtes Blech und auf dieses wiederum ein grobes Tuch gelegt. In den Raum zwischen den Scheiben lüsst man Dampf einströmen, welcher die Harzmasse erwärmt und die zur Fibrite geeignete Consistenz derselben erhält. Bevor man die Harzman dem Destillationsapparat in das Filter einlässt, erwärmt man kenere mittelst einer Dampfschlange; überhanpt ist bei der Destillation de Sorge zu tragen, dass die zähe Harzmasse stets gehörig erwärmt und Wenn das Filter gefüllt ist, schliesst man das Mannloch im Deckel desselben und lässt Dampf einströmen, der durch seinen Druck de Filtration bewirkt. Die Harzmasse fliesst dann vollkommen rein und klar, als gereinigtes Colophonium, durch den Boden des Filters ab: die Filtration ist beendigt, sobald Dampf unterhalb ausströmt, worze man das Dampfzuführungsrohr sogleich schliesst. Hierauf löst ma die Vorstecker und lässt den Boden, der durch Ketten mit dem Filter verbunden ist, herab, worauf man das verunreinigte Filtertuch estfernt und durch ein neues ersetzt. Der Boden wird dann wieder seinem Platze befestigt und die Filtration von Neuem begonnes Praktische Versuche, welche mit Violette's Apparaten in Frankreich angestellt wurden, haben deren Zweckmässigkeit angeblich et nügend bewiesen.

Thiel<sup>1</sup>) bringt in seinem Berichte über die zu gewerbliches Zwecken dienenden vegetabilischen Substanzen auf der Londoner Austellung des Jahres 1862 Notizen über die Gewinnung und Verarbeitung des Terpentins in der Gascogne. Darnach gebes

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862; Berla 1863 p. 638.

100 Bäume (Kiefern) 359 Kil. rohen Terpentin, welche bei der Destillation mit Wasser liefern:

Terpentinöl			62 Kil.	
Gekochten Terpentin			270	,,
Colophoni	um I. (	6 "		
"	II.	,,	20	79
			358	Kil.

Nach O. A. Bernhard 1) giebt Collodium mit 1/3, Theil Ricinusöl versetzt, einen sehr guten Firniss, welcher äusserst schnell trocknet, nicht durch das Papier schlägt und von alkoholischen und öligen Flüssigkeiten nicht angegriffen wird.

#### Literstur.

A. Stegmüller, Der Lackfirnissfabrikant, Leipzig 1860. E. Deckmann.

Wie früher E. Winckler u. A. hat sich auch der Verf. des vorliegenden Buches die Aufgabe gestellt, Dasjenige, was in der technischen Journalliteratur über Firniss- und Lackfabrikation (Harze, Lösungsmittel, Bereitung des Firnisses, Auftragen desselben etc.) zerstreut sich befindet, zu sammeln und zu einem logisch geordneten Sammelwerke zu vereinigen, welches für Denjenigen, der sich mit Firnissfabrikation abgiebt, ohne Zweifel eine willkommene Gabe sein wird.

### Guttapercha und Kautschuk.

Um Guttapercha zu bleichen, löst man nach Kopp<sup>2</sup>) dieselbe in der 20fachen Menge kochenden Benzins und setzt zu der Lösung etwas gebrannten Gyps. Nach zweitägigem Stehen decantirt man die Flüssigkeit und giesst sie unter Umrühren in das doppelte Volumen Alkohol von 90° Tralles. Dadurch wird die Guttapercha in Form einer weissen breiigen Masse gefällt, die man in einem Mörser zerreibt, um das sich von ihr ausscheidende Wasser zu beseitigen, und dann an der Luft trocknet.

Thiel<sup>3</sup>) giebt einen ausführlichen Bericht über Kautschuk und Guttapercha und daraus gefertigte Gegenstände auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862.

<sup>1)</sup> O. A. Bernhard, Buchners Repert. für Pharm. XII p. 440; Dingl. Journ. CLXXI p. 236.

<sup>2)</sup> Répert. de chim. appl. 1863 Avril p. 137; Dingl. Journ. CLXIX p. 237; Jahrb. f. Pharm. XXI p. 43.

Amtl Bericht über die Londoner Ausstellung des Jahres 1862; Berlin 1863 p. 719—726.

### Holzconservation 1).

Rottier<sup>2</sup>) empfiehlt das schwere Steinkohlentheerölzum Conserviren des Holzes und glaubt auf Grund seiner Versuche, dass unter den Bestandtheilen des Theeröles nicht den flüssigen Kohlenwasserstoffen, der Carbolsäure und dem Naphthalin, sondern vielmehr einem grünen Oele die conservirende Eigenschaft zuzuschreiben sei, welches sich bei der Destillation des Theeres bei einer Temperatur von ungefähr 3000 bildet. Die Arbeiten H. Vohl's 3) scheinen dem Verf. unbekannt geblieben zu sein.

Das Breslauer Gewerbeblatt 4) bringt Notizen über die Conservirung des Holzes durch Holzessig. Das feuchte warme Klima von Ostindien hat sich besonders für die dort neu errichteten Eisenbahnen durch ein sehr rasches Faulen und Vermodern der Eisenbahnschwellen nachtheilig bemerkbar gemacht. Versuche, die man dort mit Schwellen angestellt hat, welche vorher mit starkem rohen Holzessig angestrichen waren, haben dagegen sehr gute Resultate ergeben. indem die so präparirten Schwellen mindestens eine dreifache Dauer zeigten. Schon vor mehr als 200 Jahren 5) wurde der Holzessig in Amerika, und zwar zu Newyork, zur Conservation von Holz empfohlen. Während man aber dort wenig Werth hierauf legte, kam diese Methode in England in ziemlich ausgedehnte Anwendung. In Amerika hatte man damals nur die Conservation von Schiffsbauholz im Auge. Jetzt ist die Präservirung von Eisenbahnschwellen von viel grösserer Man kann den Holzessig dazu auf das leichteste durch trockene Destillation von Holzabfällen in eisernen Retorten erhalten. Man soll ihn einfach durch Auftragen mit einer Bürste dem Holze einverleiben. Besser dürfte noch das längere Einlegen der Schwellen in Holzbottiche sein, die mit Holzessig gefüllt sind. Der wirksame Bestandtheil des Holzessigs ist das Kreosot, das in reichlicher Menge darin aufgelöst ist (und wol auch die Oxyphensäure? die Red.). wässerige Flüssigkeit, welche der Holzessig darstellt, dringt besser in das Holz ein, als die ölige Flüssigkeit, die man durch Destillation des Steinkohlentheers unter dem Namen Kreosot erhält, und die jetzt in

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 383; 1856 p. 377; 1857 p. 433; 1858 p. 547; 1859 p. 595; 1860 p. 555; 1861 p. 642; 1862 p. 653.

<sup>2)</sup> Rottier, Conservation du bois au moyen de l'huile lourde de goudron de houille, dite huile créosotée, Bullet. de l'Acad. royale de Belgique (2) XV Nr. 3.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1857 p. 443.

<sup>4)</sup> Breslauer Gewerbebl. 1863 Nr. 13; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1184.

<sup>5)</sup> Im Jahre 1657 durch Glauber; vergl. Jahresbericht 1857 p. 446.

grosser Ausdehnung zum Präpariren der Eisenbahnschwellen angewendet wird. Hier macht sich die Anwendung complicirter Maschinen zum Luftleerpumpen des Holzes und Einpressen der öligen Flüssigkeit nothwendig, auch ist das angewendete Präservationsmittel jedenfalls Die Wirksamkeit mag freilich auch entsprechend bedeutend theorer. grösser sein, indem einmal eine grosse Menge Kreosot in dem Oel enthalten ist, dann auch das Oel die Poren verstopft und bei seinem oberflächlichen Verdunsten eine gegen das Eindringen des Wassers schützende Schicht bildet. Der Holzessig kann dagegen theilweise durch das Regenwasser aufgelöst werden. Bis in den Kern des Holzes dringt keines der beiden Mittel ein; doch ist auch nur der Splint dem leichten Verfaulen ausgesetzt. In früherer Zeit wendete man zum Conserviren von Holz mit Vorliebe das holzessigsaure Eisen 1) an, um so zwei conservirende Mittel, Holzessig und Eisen, mit einander zu verbinden. In neuerer Zeit scheint man davon zurück gekommen zu sein, nachdem man gefunden hat, dass das Eisenoxyd schon für sich zerstörend auf die Holzfaser einwirkt 2).

D. Stevenson 3) theilt mit, dass das mit Kreosot getränkte Holz, wo es der Einwirkung der offenen See ausgesetzt ist, so bald von der Limnoria terebrans durchbohrt wird, dass es durchaus nicht mit Erfolg zu Bauten auf oder unter dem mittleren Fluthstande angewendet werden kann.

J. P. Jouvin 4) schlägt vor, um die Schiffe gegen das Ansetzen von Seethieren und Pflanzen zu schützen, das Aeussere desselben mit einem Firniss (aus Leinöl und Mennige) anzustreichen, welchem ein Gemisch von Mineralturpith (basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd) mit Berlinerblau zugesetzt wird, damit sich bei Berührung mit den Chloralkalien des Meerwassers Cyanquecksilber bilde, welches jedes Thier und jede Pflanze und selbst deren Keime und Samen zerstöre.

E. Resch 5) theilt mit, dass er mit Vortheil Wasserglas zum Anstrich von Holzbauten angewendet habe.

Ueber die im vorigen Jahresberichte beschriebene Methode

<sup>1)</sup> Scheden schlug (Jahresbericht 1859 p. 596 u. 1861 p. 641) holzessigsaures Zinkoxyd zur Holzconservation vor.

<sup>2)</sup> Vergl. Fr. Kuhlmann's Abhandlung im Jahresbericht 1859 p. 241.

<sup>3)</sup> D. Stevenson, Nach den Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1862 durch Moniteur scientif. 1863 p. 794; Dingl. Journ. CLXXI p. 228; Polyt. Centralbl. 1864 p. 399.

<sup>4)</sup> J. P. Jouvin, Civil Engineer and Architect's Journal 1863 Septbr.

p. 273; Dingl. Journ. CLXX p. 110; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1638.
 5) E. Resch, Dingl. Journ. CLXVII p. 297; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 234.

de Lapparent's 1), Holz durch eine dünne Verkohlungsrinde zu conserviren, sind weitere Notizen erschienen 2), auf die, weil sie etwas wesentlich Neues nicht bringen, einfach verwiesen sei.

Wiederhold3) wendet eine Lösung von Alkalipermanganat zum Beizen des Holzes, um demselben das Ansehen von Palisander und Nussbaum zu ertheilen, an. Man bestreicht die zu beizende Fläche mit einer concentrirten Lösung des Pulvers und lässt dieselbe je nach der beabsichtigten Nuance längere oder kürzere Zeit Meistens genügen 5 Minuten, um eine starke Beizung Verschiedene Holzarten verhalten sich übrigens verhervor zu rufen. Birnbaum- und Kirschbaumholz lassen sich am leichtesten Durch ein paar Probeversuche kann man in der kürzesten Zeit die betreffenden Verhältnisse kennen lernen. Die Wirkung der Beize besteht darin, dass die Holzfaser das übermangansaure Alkali zersetzt, wobei sich braunes Mangansuperoxydhydrat niederschlägt, welches unter Beihilfe des gleichzeitig frei werdenden Alkalis dauernd auf der Faser fixirt wird. Nach beendigter Einwirkung wird das Holzstück mit Wasser sorgfältig abgewaschen und getrocknet. Holz wird hierauf geölt und in gewöhnlicher Weise polirt. Effekt der Beize ist bei manchen Hölzern wirklich überraschend, namentlich bei Kirschholz, dessen Farbe einen sehr schönen röthlichen Ton annimmt. Die Chamäleonbeize ertheilt den Hölzern eine in Licht und Luft beständige Farbe, die Beizung erfordert nur eine sehr kurze Zeit und ist auch auf schon geleimte Gegenstände anwendbar. Durch diese Eigenschaften zeichnet sich die Chamäleonbeize vor den meisten ähnlichen Beizen vortheilhaft aus.

2) Stamm's illustr. Wochenschrift 1863 p. 141; Dingl. Journ. CLXIX p. 237; Polyt Notizbl. 1863 p. 203; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1454.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862 p. 654.

<sup>3)</sup> Wiederhold, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1863 Nr. 13 p. 194; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 319; Dingl. Journ. CLXIX p. 316; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1451; Polyt. Notizbl. 1863 p. 262; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 386; Chem. Centralbl. 1864 p. 208; Jahrbuch für Pharm. XX p. 169.

## VIII. Gruppe.

# Leucht- und Heizstoffe.

a) Beleuchtung.

### Talg und Stearin.

Verseifung mittelst überhitzten Wassers. Neben den Alkalien und Säuren ist in dem verwichenen Jahrzehend ein neues Agens zur Spaltung der neutralen Fette in Glycerin und in Fettsäuren zur Anwendung gekommen. Dieses Agens ist einfach durch Hochdruck überhitztes Wasser. Der Gedanke, die Fette einer derartigen Behandlung zu unterwerfen, ist nicht neu. Schon in den Arbeiten Appert's (1823) und Manicler's (1826) finden sich Andeutungen über die Zersetzung der Fette durch überhitztes Wasser, obgleich der von genannten Technikern beabsichtigte Zweck durchaus verschieden von der Aufgabe war, die sich heutzutage die Industrie stellt. Bei den Versuchen Appert's und Manicler's handelte es sich nur um die Trennung des Talges von den Membranen, die denselben einschliessen. Eine Temperatur von 115—1210 war zu dem Ende schon völlig genügend.

Bei einer Temperatur von 1800 und einem Druck von 10—15 Atmosphären kann das Wasser aber auf die neutralen Fette eine weit tiefer gehende Wirkung äussern und sie sofort in ihre beiden constituirenden Bestandtheile spalten. Die Kenntniss dieser interessanten und wichtigen Reaktion verdankte man den Arbeiten der beiden Chemiker Tilghmann in England und Berthelot in Paris, welche im Jahre 1854 fast zu gleicher Zeit die folgenreiche Entdeckung machten. Kurze Zeit nachher gelangte auch Melsens in Brüssel zu dem nämlichen Resultat. Von den drei genannten Chemikern be-

schäftigten sich jedoch nur zwei, nämlich Tilghmann 1) und Melsens<sup>2</sup>) mit der industriellen Seite der Frage. Die von beiden Technikern angewendeten Methoden haben übrigens vieles mit einander gemein. Von den übrigen Apparaten, die zu gleichem Zwecke von verschiedenen Technikern construirt worden sind, sei erwähnt der in England patentirte von Le Mire de Normandy (1855), der aber zu viel mit dem Apparat von Tilghmann gemein hat, um hier näher beschrieben zu werden. Grössere Beachtung verdient der Apparat von Wright und Fouché, welcher drei Jahre lang unter der Leitung von Delacretaz in Vaugirard bei Paris in Thätigkeit war. Dieser Apparat besteht 3) aus zwei starken kupfernen Kesseln, die hermetisch verschlossen sind und über einander stehen. Zwei Röhren verbinden diese Kessel mit einander; die eine geht in dem untern Kessel fast bis auf dessen Boden herab und mündet mit dem andern Ende kurz über dem Boden des oberen Kessels, die zweite Röhre geht vom Deckel des unteren Kessels aus und mündet unter dem Deckel des oberen Kessels. Der obere Kessel ist der Dampfgenerator, in dem zweiten geht die Zersetzung der Fette vor sich. Soll mit dem Apparat gearbeitet werden, so füllt man den Generator mit Wasser bis zu dem Punkte an, wo das erste Rohr mündet; der zweite Kessel wird mit dem geschmolzenen Fette so weit angefüllt, dass das Fett das zweite Rohr oben berührt; es bleibt mithin ein freier Raum - von dem Patentträger Expansionsraum, chambre d'expansion genannt - zwischen dem Fett und dem Deckel des zweiten Kessels. Wird nun stark geheizt. so gelangt der Dampf aus dem Generator durch das zweite Rohr in den Expansionsraum, condensirt sich hier, geht hierauf im verdichteten Zustande durch das specifisch leichtere Fett abwärts, um durch das erste Rohr von Neuem in den Generator zu gelangen. Auf diese Weise wird die neutrale Fettsubstanz bei hoher Temperatur und hohem Druck unablässig mit Wasser innig gemischt und in kurzer Zeit vollständig in Fettsäure und Glycerin gespalten.

Ueber den industriellen Werth vorstehenden Apparates sind hier und da Zweifel ausgesprochen worden, ein im Jahre 1862 von Cloëz im Muséum Chistoire naturelle in Paris öffentlich angestellter Versuch hat aber diese Bedenken völlig gehoben. In einem kleinen Apparat von der oben beschriebenen Construktion wurden 8 Kilogr. Talg und 16 Liter Wasser acht Stunden lang bei einem Druck von 15 Atmosphären, einer Temperatur von 2000 entsprechend, in Wechselwirkung gebracht. Es ergab sich eine Ausbeute von 97,5 Proc. an schön

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855 p. 406.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 412.

<sup>3)</sup> Wagner, Handbuch der Technologie; Bd. V p. 473.

weisser und harter Fettsäure, die kaum Spuren von einer verseiften Substanz enthielt. Die Güte des von Cloez erhaltenen Produktes beweist den Werth des neuen Verfahrens und zeigt, dass, wenn in der Praxis der Apparat zuweilen nur unvollständig verseifte Produkte geliefert hat, die Schuld nur zufälligen Umständen beigemessen werden muss, wie z. B. einer zu geringen Wassermenge oder einer zu niedrigen Temperatur. Denn bei der Verseifung mittelst überhitzten Wassers sind zwei Bedingungen besonders unerlässlich, nämlich innigste und emulsionähuliche Mischung des Fettes mit dem Wasser, und dann die Anwendung einer hinreichend hohen Temperatur. Vorschlag gebrachten Apparaten ist man auch bemüht gewesen, die erste Bedingung sorgfältig einzuhalten. Was die Nothwendigkeit einer bestimmten Temperatur betrifft, so geht aus den wahrhaft klassischen Untersuchungen Berthelot's über die Fette mit Bestimmtheit hervor, dass, wenn bei einer gewissen Temperatur die neutralen Fette durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt werden, bei einer niedrigeren Temperatur die Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte zu neutralem Fette stattfindet. Wendet man nun beim Arbeiten im Grossen Temperatur und Druck zu niedrig an, besonders bei Gegenwart einer zu geringen Wassermenge, so begreift man, wie bei dem fortgesetzten Contakt zwischen Fettsäure und concentrirter Glycerinlösung ein gewisses Quantum neutralen Fettes sich wieder bilden und den Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes herabdrücken könne.

Zur Theorie der Verseifung der Fette mit Seifen und wasserfreien Basen giebt Wagner1) folgende Notizen. Der Pariser Stearinkerzenfabrikant C. Ad. de Milly (rue Rochechouart 52) theilte dem Preisgericht der Pariser Industrieausstellung des Jahres 1855 mit, duss er das Verfahren des Verseifens der Fette durch Kalk wesentlich abgeändert habe. Er hatte nämlich gefunden, dass die Menge des zur Verseifung erforderlichen Kalkes, welche er in seiner Fabrik schon längst von 14 auf 8 oder 9 Proc. des Talggewichts vermindert hatte, sich noch auf die Hälfte, also auf 4, ja selbst auf 2 Proc. verringern lasse, vorausgesetzt, dass man die Mischung von Kalk, Wasser und Fett einer höheren Temperatur als bisher aussetzt. de Milly liess in einem verschlossenen Kessel 2800 Kilogr. Talg und 20 Hektoliter Kalkmilch, welche 50 Kilogr. Kalk (= 2 Proc.) oder 60 Kilogr. desselben (= 8 Proc.) enthielt, bringen und auf das Gemisch Dampf von 1820 C. (= 10 Atmosphären Druck) einwirken, so dass die Temperatur in dem Kessel 1720 C. betrug. Es ergab sich, dass nach Verlauf von sieben Stunden die Verseifung beendigt war. In dem Kessel fand sich eines Theiles eine wässerige Lösung von Gly-

<sup>1)</sup> R. Wagner, Handbuch der Technologie, Bd. V p. 462.

cerin, andern Theiles eine Masse aus fetten Säuren bestehend, in welcher kleine Mengen von Kalkseife eingesprengt waren. Der Kessel wurde entleert und von Neuem beschickt, so dass in 24 Stunden 6900 Kilogr. Talg verarbeitet werden konnten. Dieses Verfahren ist ohne Zweifel ein sehr vortheilhaftes, da die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Kalkseife beträchtlich vermindert wird.

Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Art der Verseifung führt Payen 1) an, indem er von den Untersuchungen von Bouis und Berthelot ausgeht, er glaube, der Kalk gebe bei seiner Einwirkung auf das Tristearin, Tripalmitin und Triolein den Anstoss zu einer Molecularbewegung, welche durch das Wasser bei einer Temperatur von 1720 beendigt werde. Pelouze?) hatte beobachtet, dass Kalkseife. durch Fällen einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium mit einer wässerigen Lösung von käuflicher Seife erhalten, mit einem gleichen Gewicht Wasser und dann mit Olivenöl in einen Digestor gegeben, bei einer Temperatur von 155-1650 das Oel unter Freiwerden von Gly-Aus diesen und ähnlichen Versuchen glaubt er schliessen zu dürfen, dass bei der de Milly'schen Verseifung durch einige Procente Kalk der Process in mehrere Perioden zerfällt, in welchem sich zuerst eine basische oder neutrale Seife bildet, die sich endlich in eine saure Seife umwandelt. Zieht man aber in Betracht, dass de Milly bei der Verseifung mit 2 Proc. Kalk eine Temperatur von 1820 (entsprechend 10 Atmosphären Druck) anwendet, dass ferner Wright und Fouché mit dem Wasser allein bei der nämlichen Temperatur fast vollständig eine Zersetzung der Fette bewirkten, und dass endlich Cloëz bei 2000 eine vollkommene Verseifung der Fette durch Wasser allein eintreten sah, so scheint es am einfachsten, in dem vorliegenden Falle anzunehmen, dass nur das Wasser das zersetzende Element sei und dass die Gegenwart von 2 Proc. Kalk die Verseifung befördere und vereinfache, indem sie die im entgegengesetzten Sinne wirkende Verwandtschaft, die nach Berthelot's Versuchen beim Zusammenbringen von freier Fettsäure und Glycerin durch das Bestreben sich äussert, sich zu dem ursprünglich vorhanden gewesenen neutralen Fettkörper zu vereinigen, erfolgreich aufhebt. Dasselbe Resultat wird noch besser durch eine kleine Menge Alkali erzielt.

Verseifung mit Thonerde. Dem Vorschlag Cambacérès 3) die Thonerde zur Verseifung anzuwenden, lag die Idee zu Grunde, bei der Zersetzung der unlöslichen Seife durch Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Payen, Précis de chimie industrielle, Paris 1859, Tome II p. 582.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 403; 1858 p. 550.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1855 p. 401.

ein werthvolleres Nebenprodukt, als der Gyps ist, zu erhalten. Thonerde verseift die Fette nicht, wol aber thonsaures Natron, es bildet sich Thonerdeseife, während das Natron frei wird und zum Auflösen neuer Antheile von Thonerde verwendet werden kann. Seitdem durch die Verarbeitung des Kryoliths (Al<sub>2</sub>Fl<sub>3</sub>, 3 NaFl) das thonsaure Natron als Zwischenprodukt auftritt, welches dann weiter auf schwefelsaure Thonerde und auf Soda verarbeitet wird, verdient der Vorschlag von Cambacérès, bei der Bereitung der Stearinsäure Thonerdeseife, statt der Kalkseife darzustellen, alle Beachtung, da die Flüssigkeit, welche durch Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure erhalten wird, sofort auf reine schwefelsaure Thonerde oder auf Alaun verarbeitet werden kann. Ausserdem ist hier hervorzuheben, dass die Thonerdeseife bereits in der Kälte durch Essigsäure zersetzt werden kann, wodurch sich essigsaure Thonerde 1) viel billiger gewinnen lassen würde, als durch Zersetzen von essigsaurem Bleioxyd.

A. Brudenne?) liess sich (für Bayern) ein Patent für ein Verfahren zur vermehrten Gewinnung von Fettsäure aus Fettkörpern patentiren. Bei der Verseifung der Fettsubstanz mit Kalk erhielt man im Mittel 45,9 Th. eines Gemenges von Stearinsäure und Palmitinsäure, durch Schwefelsäureverseifung und nachfolgende Destillation dagegen 52-55 Proc. Der grössere Ertrag bei der Destillation ist, meint der Patentträger, hauptsächlich der Elaidinsäure<sup>3</sup>) zuzuschreiben, welche sich auf Kosten der Oelsäure und der schwefligen Säure bildet, welch letztere durch doppelte Zersetzung bei Behandlung der Fettkörper mit Schwefelsäure entsteht. Und wirklich, die den Fettkörper zersetzende Schwefelsäure bildet zugleich mit dem Glycerin auch Glycerinschwefelsäure und verkohlt einen Theil des Die entstandene Kohle wirkt aber reducirend und ändert einen Theil der Schwefelsäure in schweflige Säure um, welche dann auf das Oleïn wirkt und so Elaidinsäure 4) erzeugt: Durch das neue Verfahren ist es nun vollkommen gelungen, die Bildung von Elaïdinsäure wesentlich zu vermehren, ohne kostspielige Aenderungen bei der bisherigen Verfahrungsweise zu veranlassen. Bei der jetzigen Verfahrungsweise geht beim Eintreten der Reaktion unstreitig die Kohlenbildung nicht in genügender Uebereinstimmung mit der Zersetzung der Fettkörper vor sich und das schwesligsaure Gas entweicht, ehe das Olein oder die Oleinsäure frei ist. Durch das neue Verfahren liefert

<sup>1)</sup> Wagner, Handbuch der Technologie, Bd V p. 462.

<sup>2)</sup> A. Brudenne, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 410.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1857 p. 455.

<sup>4)</sup> Aus meinen Versuchen — Jahresbericht 1857 p. 457 — folgt, dass schweflige Säure die Oelsäure nicht in Elaïdinsäure umzuwandeln vermag.

man, vollständig auf die Einwirkung der Schwefelsäure vorbereitet, (ausser den neutralen Fettkörpern) Kohle und Oelsäure oder jeden andern ölsrtigen Körper, der sich zur Erzeugung der Elaidinsäure eignet. Die Schwefelsäure findet die Kohle vollkommen vorbereitet, sie zur schwefligen Säure zu reduciren, und die letztere findet wieder z. B. Oelsäure vollkommen bereit zur Erzeugung der Elaidinsäure; und dies Alles hat statt, ohne irgend welchen schädlichen Einfluss auf die Zersetzung der Fettkörper durch die Behandlung mit Säure auszuüben.

Das neue Verfahren besteht nun darin: den nach obiger Art zu zersetzenden Fettkörpern eine kleine Menge Kohle, gleichviel von welchem Ursprunge, beizufügen; z. B. 1/4 oder 1/2 Proc. vom Gewichte der angewandten Schwefelsäure (mehr oder weniger je nach dem Modus der Säuerung) zu den zu behandelnden Fettkörpern, welch letzteren man 1/8 oder höchstens 1/8 Oleïnsäure oder andere obbenannte Oelkörper beigefügt hat, zuzusetzen. Die Menge wird grösser oder kleiner sein, je nachdem die erzeugten festen Fettsäuren mehr oder weniger werden sollen. Der Verf. hat die Erfahrung gemacht: wenn er unter Zusatz von Oelsäure die Erzeugung von festen Fettsäuren über 75 - 76 Proc. vom Gewichte der ursprünglich neu angewandten Fettstoffe, nach Rückgabe der entlehnten Oelsäure an das Magazin, hinaustrieb, so entbehrte das erzeugte Stearin der gewünschten Weisse; der Schmelzpunkt desselben war nicht mehr hoch genug, um gute Kerzen für den Handel zu erzeugen, und die Zerstörung des neuen Körpers war kostspielig. Wenn er dagegen den Ertrag auf 70-75 Proc. beschränkte, so übertrafen die erhaltenen Kerzen an Schönheit die erste, durch Destillation erzeugte Qualität, welche gewöhnlich in den Handel kommt, und der Schmelzgrad entspricht allen Anforderungen. Man wendet am liebsten gepulverte Holzkohle an und vermeidet dadurch die Gegenwart brenzlicher Oele und anderer Körper, welche in thierischer Kohle, Russ, Steinkohle immer direkt enthalten sind, oder auch indirekt vorhanden durch die Verbrennung von Glycerinrückständen, Fette, Asche, Bodensätze etc. etc., deren Wirkung weniger vortheilhaft ist. deren Anwendung aber immer zum vorliegenden Patent Der Zusatz von Kohle macht sich weiter bemerkbar in allen dem Säuerungsprocesse nachfolgenden Manipulationen, d. h. in den Waschungen und allen zur Destillirung gehörenden Operationen. Schliesslich, die Erfindung, für welche der Verf. ein Patent beansprucht, ist: Vergrösserung des Ertrages an festen Fettsäuren aus frischen, dem Säuerungsprocesse zum Zwecke der Destillation unterworfenen Fettkörpern durch Zusatz von Kohle, gleichviel, unter welcher Form bei der Behandlung angewandt, und von Oelsäure, Olein oder irgend welch anderm Oele, Butter etc.

Belhommet 1) theilt eine Beobachtung in Bezug auf die Fabrikation der Stearinkerzen mit, nämlich, dass die des Morgens gegossenen Kerzen schwerer sind, als die des Abends gegossenen. Diese Beobachtung ist von Wichtigkeit, weil das Gesetz vorschreibt, dass das Nettogewicht der Substanz auf der Enveloppe des Paquets bemerkt sei. Der Arbeiter, welcher seine Giessmaschine genau nach dem Gewicht des ersten Paquets regulirt hatte, gelangte unmerklich dahin, dass die in den Abendstunden gegossenen Kerzen eine Differenz von 10 Grm. auf 500 Grm. Substanz, also eine Gewichtsabnahme von 2 Proc. zum Nachtheile der Consumenten zeigten. Der Verf. begnügt sich damit, die Thatsache dieser Erscheinung mitzutheilen; doch führt er zugleich einen Versuch an, den er wiederholt mit verschiedenen Schmelzkufen angestellt hat. Aus einer völlig angefüllten Kufe nahm der Verf. eine kleine Menge Stearinsäure, deren Erstarrungspunkt bei Mit dieser Saure wurden acht gleiche, bis auf 450 vorgewärmte Formen angefüllt. Nach langsamem Erkalten wurden die Cylinder auf die gleiche Länge von 0,1715 Meter gebracht; ihr Gesammtgewicht betrug 500 Grm. Den nämlichen Abend wurde derselbe Versuch mit Fettsäure vom Boden der Kufe wiederholt, wobei sich ergab, dass der Erstarrungspunkt bei 54,90 lag. Ferner musste man, um ein Gewicht von 500 Grm. mit denselben Formen zu erzielen, die Länge der Cylinder bis auf 0,175 Meter erhöhen. auf die Länge der erstgenannten Kerzen reducirt worden waren, ergab sich eine Gewichtsdifferenz von 7,5 Grm. In anderen Fällen betrug dieselbe sogar 10 Grm. - Später 2) theilt der Verf. folgende neue Beobachtungen mit: a) Beim ruhigen Stehen geht in dem Gemenge der festen Fettsäuren eine Art Verflüssigung (liquation) vor sich; b) der Grad der Schmelzbarkeit nimmt in dem Verhältnisse zu, als man sich den unteren Schichten nähert, während die Dichte sich umgekehrt verhält wie der Grad der Schmelzbarkeit; c) die Differenz in den Schmelzpunkten der obersten und der untersten Schicht der nämlichen Kufe beträgt nicht über 10, häufig sogar nur 0,50; d) für einen gegebenen Schmelzpunkt ist die Dichte constant; e) die Säuren der oberen Schichten ziehen sich beim Erstarren mehr zusammen, als die Säuren am Boden der Kufe; f) das Gewicht der Kerzen nimmt zu, wenn der Schmelzpunkt wieder hoch ist.

2) Répert. de chimie appl. 1863 p. 850.

<sup>1)</sup> Belhommet, Répert. de chimie appl. 1863 p. 235.

#### Wachs.

Dullo1) macht Mittheilungen über die Verfälschung des Wachses<sup>2</sup>), namentlich mit Paraffin, Als Erkennungsmittel des Paraffins im Wachs hat Landolt 3) angegeben, man solle Schwefelsäure damit erwärmen: Wachs wird verkohlt. Paraffin nicht. Das ist zwar so weit richtig, indessen es wird selten wirkliches Paraffin, das sich eben als solches dadurch charakterisirt, dass es durch beisae Schwefelsäure nicht zerstört wird, zum Verfälschen des Wachses angewendet, da dieses ächte Paraffin sehr weniger billiger ist, als Wachs. Viel häufiger kommen die Verfälschungen des Wachses mit den dem Paraffin ähnlichen festen Kohlenwasserstoffen vor, welche letzteren ebenfalls aus Torf., Braun- und Steinkohlentheer durch Krystallisation bei Winterkälte dargestellt werden, und unter der Bezeichnung "weiches Paraffin" in den Handel kommen, und in unserem industriellen Zeitalter zur Vermischung des Wachses und Stearins ausgedehnte Anwendung finden. Dieses weiche Paraffin (das, nebenbei bemerkt, bei gewöhnlicher Temperatur beinahe eben so hart ist wie das ächte Paraffin, aber schon bei 400 weich wird, ja schon mitunter bei dieser Temperatur schmilst) wird aber durch warme Schwefelsäure eben so leicht und vollständig zerstört, wie Wachs. Hat man Grund, auf diese Verfälschung zu schlieseen. so ist Aether das beste Mittel, die Verfälschung zu erkennen; derselbe löst von Wachs circa 50 Proc., und die Verfälschung ist erwiesen, wenn der Aether beträchtlich mehr löst. Wenn sich aber schon Jemand die Mühe macht, das Wachs zu schmelzen, um es zu verfälschen, so lohnt die Arbeit nicht, wenn er nicht gleich 50 Proc. des Verfälschungsmittels hinzusetzen kann. Es handelt sich bei der Wachsverfälschung, wie bei den meisten übrigen Verfälschungen, nicht um wenige Procente, und deshalb kann man Aether hierbei sehr gut anwenden, denn wenn derselbe auch von einer Sorte Wachs etwas mehr löst als von der anderen, so bewegt sich dieses Mehr oder Weniger doch nur in engen Grenzen. - Andererseits hat Robin eau d 4) angegeben, dass die Verfälschung des Wachses mit japanischem Wachs. oder schlechtweg vegetabilischem Wachs, daran zu erkennen sei, dass letzteres in Aether löslich sei; dieses ist aber durchaus nicht der Fall. Es kommen zwar unter dem Collektivnamen "Pflanzenwachs" verschiedene Arten Wachs in den Handel, die sich auch gegen Aether

<sup>1)</sup> Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1864 p 49; Bayer. Kunstu. Gewerbebl. 1864 p. 122.

<sup>2)</sup> Jahreshericht 1858 p. 553; 1861 p. 648 u. 649.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1861 p. 648.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861 p. 649.

verschieden verhalten mögen, und so mag auch ein oder der andere in Aether löslich sein, aber jedenfalls kommt es nur selten vor, denn von sechs verschiedenen Sorten, die dem Verf. unter den Händen gewesen sind, hat sich keine vollständig gelöst, sondern alle haben sich gegen Aether beinahe eben so verhalten wie Bienenwachs. Es löste sich von ihnen etwas mehr als 50 Proc. in Aether, indessen doch auch nicht sehr viel mehr. Ein ihm zur Untersuchung übergebenes Wachs, das mehr als 50 Proc. japanisches Wachs enthielt, verhielt sich zu Aether, wie Bienenwachs.

Das beste Mittel, um auch geringe Mengen von japanischem Wachs zu erkennen, ist folgendes: Man koche 10 Grm. des zu untersuchenden Wachses mit 4 Unzen Wasser und 1 Grm. Soda, nur 1 Minute lang; ist japanisches Wachs dabei, so bildet sich sofort eine Seife, die nach dem Erkalten allmälig fest wird, oder doch dick. Bienenwachs wird bei so kurzem Kochen mit so verdünnter Sodalösung gar nicht verseift, sondern alles Wachs scheidet sich in seiner natürlichen Härte auf der Oberfläche des Wassers wieder aus. Diese Seife aus japanischem Wachs ist wesentlich anders, als die aus Stearin und Natron entstandene. Während die letztere schleimig-leimartig erscheint, ist die erstere eine Art Salbe der feinsten Körnchen. Seifen kann man nicht mit einander verwechseln, wenn man sie einmal jede einzeln gesehen hat. Wenn man die Seife aus japanischem Wachs in Alkohol löst, wovon man viel braucht und Wärme anwenden muss, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Wachses aus, während ein anderer Theil in Alkohol gelöst bleibt, aber nicht fest wird. Zur Lösung des stearinsauren Natron braucht man wenig Alkohol und wenig Wärme, aber diese Lösung wird nach einiger Zeit fest, auch wenn sie sehr verdünnt war. - Auf diesem Wege kann man die Verfälschungen, die gewöhnlich für Wachs benutzt werden, nämlich weiches Paraffin, japanisches Wachs und Stearin sehr sicher finden, allerdings nur qualitativ; indessen ist es nach den Erscheinungen, die dabei auftreten, nicht schwer, eine ziemlich richtige Schätzung auch über die Quantitäten der Verfälschungen vorzunehmen. Es kommt Wachs im Handel vor, das nur wenig Bienenwachs enthält, während die Hauptmasse japanisches Wachs, Stearin und etwas Paraffin, mit Kurkuma gefärbt ist. Kocht man ein derartiges Wachs mit Sodalösung, so fällt sich die Seife bräunlich; von reinem Wachs wird sie blassgelb.

### Petroleum.

Hix<sup>1</sup>) in New-York bringt über die Produktion an Erdöl in den Vereinigten Staaten folgende Notizen. Bis Mitte des

<sup>1)</sup> Hix, Répert. de chimie appl. 1863 p. 346.

Jahres 1862 betrug die Produktion 16—18,000 Barrels pro Tag; seitdem sind gegen 300 Brunnen erschöpft. Die heutige Produktion aus 45—50 Bohrlöchern beträgt 5800 Barrels pro Tag (1 Barrel = 40 Gallon = 160 Liter). — Bei der Rektifikation scheidet man das Rohöl in drei Sorten, nämlich 1) in das Benzin, das leichte, sehr flüchtige und leicht entzündliche Oel, 2) in das Leuchtöl (illuminating oil) und 3) in das Schmieröl (lubricating oil).

Nach der Times vom 7. August 1863 nimmt der Handel mit amerikanischem Petroleum 1) fortwährend zu. Die Ausfuhr von New-York und anderen amerikanischen Häfen betrug

```
in der ersten Hälfte des Jahres 1861 3,250 Tonnen

n n n n n n 1862 108,000 n

n n n n n n n 1863 425,000 n
```

J. Pelouze und A. Cahours  $^2$ ) haben eine Untersuchung ausgeführt über die *chemische Zusammensetzung* des amerikanischen Erdöles und dabei das interessante Resultat erhalten, dass in dem Erdöle die ganze Reihe der dem Sumpfgase homologen Verbindungen bis hinauf zu den Paraffinen enthalten ist. Der flüchtigste Theil des Erdöles, der schon wenige Grade über  $0^0$  siedet, ist der Butylwasserstoff  $C_8H_{10}$ , hierauf kommen

		0,628	spec. Gew.	300 Siedepunkt	
Amylwasserstoff 3)	$C_{10}H_{12}$	0,669	-	68º	
Caproylwasserstoff	C12H14	0,699		92940	
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{10}$	0,726		116-1180	
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{10}$	0,741		136-138°	
Pelargonylwasserstoff	C18H20	0,757		160-1620	
Rutylwasserstoff	C20H22	0,766		180-1840	
?	C22H24				
Laurylwasserstoff	C24H26	5,972	Dampfdichte	196200°	
Coccinylwasserstoff	C26H28	6,569	,	216-2180	
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{30}$	7,019	•	236-240°	
· · · · ·	$C_{30}H_{32}$	7,523	*	255-260°	

<sup>1)</sup> Nach dem Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 476 erhält man seit einiger Zeit aus dem rohen Petroleum das sogenannte Colzarin-Oel, welches geruchlos, frei von Schwefel ist und sich auch zum Brennen in den Moderateurlampen eigne.

<sup>2)</sup> J. Pelouze und A. Cahours, Compt. rend. LVI p. 505; LVII p. 62; Moniteur scientif. 1863 p. 587; Bullet. de la société chim. 1863 p. 228 u. 408; Répert. de chim. appl. 1863 p. 149; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 33, 96 u. 161; Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1863 p. 225; Annal. der Chemie u. Pharm. CXXVII p. 190; Journ. f. prakt. Chemie LXXXIX p. 359; Polyt. Centralbl. 1863 p. 556; Chem. Centralbl. 1863 p. 630.

<sup>3)</sup> Der Amylwasserstoff bildet nach Frankland einen Bestandtheil des Eupions, welches Reichenbach bei der Destillation des Holztheeres

Die letzten Glieder dieser Reihe würden sein die Paraffine der Formel C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>44</sub> und C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>. Die quantitativen Verhältnisse der Componenten sind in den verschiedenen Erdölsorten sehr verschieden. Zu den nämlichen Resultaten wie Pelouze und Cahours gelangte auch Schorlemmer¹) bei einer Untersuchung des amerikanischen Petroleums. Aus beiden Untersuchungen folgt, dass das Erdöl hinsichtlich seiner Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem Theer aus Backkohlen zeigte, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Petroleum hauptsächlich aus den Hydrüren der Alkoholradikale besteht und wenig Benzol und mit dem Elayl homologe Körper enthält, während in dem Theer weniger Hydrüre, als vielmehr Benzol etc. enthalten sind.

P. Bolley?) liess von einigen seiner Praktikanten (den Herren F. Bolley, Schwarzenbach, Arndt und Traun) das amerikanische Petroleum in chemisch-technischer Hinsicht untersuchen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende: a) Das canadische Oel ist etwas dickflüssiger als das pennsylvanische, ersteres mehr braun, letzteres mehr grünlich, das specifische Gewicht des ersteren ist etwas höher, der Geruch desselben etwas unangenehmer. b) Die zur Beleuchtung dienenden Destillate, als welche die zwischen 120 and 3500 übergehenden betrachtet wurden, betrugen 63,1 Volumenund 60,71 Gewichtsprocente bei dem pennsylvanischen Oele; ähnliche Resultate ergab das canadische Oel. c) Was die Feuergefährlichkeit der rohen und destillirten Oele betrifft, so bestätigten die Untersuchungen, dass das rohe Oel brennbare gasförmige Körper enthält (bei 32 bis 360 entwickelten sich schon Gasblasen, bei 57 bis 610 kamen Dämpfe, die sich verdichteten), dass von dem über 1500 übergegangenen Destillat in gewöhnlicher Temperatur nur wenig verdun-Das rohe Oel erreicht in seiner Feuergefährlichkeit den Aether und Schwefelkohlenstoff nicht und sollte daher beim Lagern und beim

erhielt. Frankland sprach auch bereits vor 14 Jahren (1850) die Vermuthung aus, dass der Amylwasserstoff in den flüchtigsten Theilen des Kohlentheers vorkomme und dass durch einfache Abänderung des Verfahrens der Leuchtgasfabrikation der durch seine Leuchtkraft ausgezeichnete Amylwasserstoff wohlfeil und in grosser Menge hergestellt werden könne. Vergl. Gerhardt, Traité de chimie organ. Il p. 478 (deutsche Ausgabe Bd. Il p. 781).

<sup>1)</sup> Schorlemmer, Chemical News, 1863 p. 157; Répert. de chim. appl. 1863 p. 174; Journ. für Pharm. XXI p. 320; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1312.

<sup>2)</sup> P. Bolley Schweiz, polyt. Zeitschrift 1863 p. 33 und 96; Dingl. Journ. CLXIX p. 123; Répért. de chim. appl. 1863 p. 304; Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 306 und 384; Polyt. Centralbl. 1864 p. 1355; Chem. Centralbl. 1864 p. 617.

Transport nicht strengeren Vorschriften unterworfen werden, als die beiden genannten Körper. Das rektificirte Oel ist in Hiusicht auf seine Feuergefährlichkeit etwa dem Alkohol und Terpentinöl gleichzustellen. d) Die Beleuchtungskosten von Petroleum zu Stearinkerzen stellen sich kaum wie 1:4, zu Talgkerzen wie 1:2. e) Der Paraffingehalt des pennsylvanischen Oeles betrug 0,825 Proc. — Was die Versuche betrifft, die sich auf die Darstellung von Leuchtgas aus Petroleum beziehen, so siehe Gasbeleuchtung.

V. Kletzinsky<sup>1</sup>) hielt im Verein "Merkur" in Wien am 11. November 1863 einen Vortrag über das Petroleum, namentlich über dessen Bestandtheile und Anwendung.

## Paraffin- und Solarölindustrie.

R. Jacobi<sup>2</sup>) giebt in seinen Beiträgen zur Kenntniss des Torfes, seiner Gewinnung und Verwerthung Notizen über eine Torfproduktenfabrik in dem Dorfe Wasiljewskoe bei Twer (Station der Petersburg-Moskauer Bahn). Die Schwelapparate sind cylindrische stehende Retorten von 22 Zoll Durchmesser und 14 Fuss Höhe. Je.neun derselben sind in einem Ofen mit zwei Feuerungen zu einem System vereinigt. Solcher Oefen sind zwei vorhanden, welche in ihren 18 Retorten per 24 Stunden 350—400 Ctr. Torf versrbeiten. Die tägliche Leistungsfähigkeit einer Retorte beträgt folglich etwa 20 Ctr., ihr Ausbringen, je nach der Beschaffenheit des Torfes 90—180 Pfd. Theer. Eine Blasenfüllung von 6000 Pfund Theer lieferte nach weiterer Behandlung der Rohöle:

1243 Pfd. Photogen von 0,830 spec. Gew. = 20,7 Proc.
1582 , Solaröl , 0,865 , = 26,4 ,
1409 , Paraffinmasse = 23,3 ,
660 , rohes Kreosot = 11,0 ,

Summa 4894 Pfd. Fabrikat

= 81.4 Proc.

Hinsichtlich der Details sei auf die Arbeit selbst verwiesen.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) schildert bei Gelegenheit des Berichtes über die chemischen Produkte der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 den Stand der Photogen-, Solaröl- und Paraffinindustrie (Stand der Frage im Jahre 1855 im Vergleich

<sup>1)</sup> Mittheilungen aus dem Verein "Merkur" in Wien, 1853, Verlag des Vereins.

<sup>2)</sup> R. Jacobi, Dingl. Journ. CLXVIII p. 311.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries; London 1863 p. 128 bis 145.

zum Jahre 1862; die Destillation der Fossilien und Reinigung der Produkte, das amerikanische Petroleum, die Paraffinindustrie im Zollverein, in Frankreich u. s. w.).

E. Kopp<sup>1</sup>) bringt eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten über die chemische Zusammensetzung der Mineralöle (Schieseröl, Photogen, Solaröl, Petroleum).

G. Thenius<sup>2</sup>) untersuchte eine Braunkohle (Pechkohle) von Ellbogen in Böhmen auf ihre Verwendbarkeit zur Photogen- und Paraffinfabrikation. 100 Th. bei 100° getrockneter Kohle gaben 42,32 Th. Koks und 4,12 Th. Asche. Sie enthielt 71,68 Th. Kohlenstoff, 6,76 Th. Wasserstoff, die genannte Menge Asche und 17,4 Th. Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. 100 Th. bei 100° getrockneter Kohle gaben

Theer	19,2
Ammoniakwasser	6,9
Koks	42,3
Gase	81,6
	100.0

Das spec. Gewicht des Theers betrug 0,986; sein Schmelzpunkt bei 26°. 100 Th. Theer ergaben

Leichtes Photogen	10,5	spec.	Gew.	von	0,820
Schweres "	10,2	-,,	,,	,,	0,850
Schmieröl	5,5				
Paraffin	2,1				
Rohes Kreosot	20,0				
Asphalt	18,0			•	
Gase und Verlust	33,7				
	100.0				

Das Ammoniakwasser von 100 Th. bei 1000 getrockneter Kohle gab 0,318 Proc. schwefelsaures Ammoniak.

In Bezug auf die bereits öfter ventilirte Frage, ob das Petroleum der deutschen Solaröl- und Paraffinindustrie nicht gefährliche Conkurrenz bereiten würde<sup>3</sup>), theilt R. Jacobi<sup>4</sup>) folgende Versuche und Berechnungen mit: Das amerikanische Petroleum, dessen sich der Verf. bei seinen Versuchen bediente, kostete circa 6 Thlr. die 100 Pfd. und gab bei der fraktionirten Destillation

<sup>1)</sup> E. Kopp, Monit. scientif. 1863 p. 571 u. 613.

<sup>2)</sup> G. Thenius, Dingl. Journ. CLXIX p. 467.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1862 p. 689.

<sup>4)</sup> R. Jacobi, Dingl. Journ. CLXIX p. 121; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1439.

```
      Benzin
      von etwa 0,700 spec. Gew. circa 10 Theile

      Photogen
      " 0,775 " " " 23 "

      Solaröl
      " 0,822 " " 43 "

      Schmieröl
      " 11 "

      Verlust
      13 "

      100 Theile
```

Die Rektifikation der Produkte zeigt geringere Schwierigkeiten als diejenige des Braunkohlentheeres. Das zuerst übergehende Benzin wog gewöhnlich 0,600 oder nur wenig mehr. Das Schmieröl enthielt so geringe Mengen eines sehr weichen Paraffins, dass die Reindarstellung des letzteren als nicht lohnend unterblieb. Die fertigen Produkte verwertheten sich nach den zu jener Zeit bestandenen Marktpreisen in folgender Weise:

```
10 Pfund Benzin à 100 Pfd. 13 Thir. = 1 Thir. 9 Sgr. - Pf.
23 Pfd. Photogen à 100 , 12\frac{1}{2} , = 2 , 26 , 3 ,
43 Pfd. Solaröl à 100 , 9\frac{1}{2} , = 4 , 2 , 7 ,
11 Pfd. Schmieröl à 100 , 4 , = - , 13 , 2 ,

Summa = 8 Thir. 21 Sgr. - Pf.
```

Davon ab für Kosten des Oeles 6 Thlr. — Sgr. — Pf. Bleiben für Chemikalien, Arbeit etc. 2 Thlr. 21 Sgr. — Pf.

Der Braunkohlentheer, wie er jetzt in einem Quantum von 4-500 Centner per Tag allein in den Schwelereien der Provinz Sachsen gewonnen wird, und dessen Marktpreis per 100 Pfund zu durchschnittlich  $4^1/_6$  Thir. angenommen werden kann, liefert nach den dem Verf. vorliegenden Resultaten verschiedener Sorten, deren Verarbeitung in verschiedenen Fabriken erfolgte, im grossen Durchschnitt per 100 Pfd. an fertigen Produkten:

```
Photogen von 0,800-0,820 spec. Gew. circa 27 Pfd. Solaröl " 0,810-0,850 spec. Gew. " 28 " 10 " 12 " 12 " Verlust 23 " 100 Pfd.
```

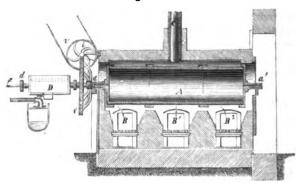
Rechnet man auch diese Produkte nach den zur Zeit bestandenen Marktpreisen zu Geld, so beträgt ihr Werth:

Letzterer Posten ist folglich 5 Thlr. 19 Sgr. 9 Pf. minus 2 Thlr. 21 Sgr. = 2 Thlr. 28 Sgr. 9 Pf. höher als der vorhergehende. Die Rektifikationskosten von 100 Pfd. Braunkohlentheer sind circa 1 Thlr. höher als die Rektifikationskosten von 100 Pfd.

Petroleum; zieht man diesen von obigen 2 Thir. 28 Sgr. 9 Pf. ab, so verbleibt zu Gunsten des Braunkohlentheers noch immer ein Plus von 1 Thir. 28 Sgr. 9 Pf. Vorausgesetzt nun, es sei der Werth der Petroleum-Rektifikate in der That ein höherer als der Werth des Photogens und Solaröls, und es würden sich ihre Preise per 100 Pfd. dauernd um einen, resp. einen halben Thaler höher behaupten, so müsste der in Rechnung gezogene Preis des Petroleums per 100 Pfd. mindestens um obige 1 Thlr. 28 Sgr. 9 Pf. sinken, bevor dasselbe bezüglich der Conkurrenz auf gleicher Stufe mit dem Braunkohlentheer steht; loco Hamburg z. B. dürften 100 Pfd. Petroleum folglich nicht viel über 3 Thir. kosten; der Import desselben würde bei diesen Preisen nicht mehr lohnen. Der Schwelereibetrieb, sofern er sich auf geeignete Kohle gründet, verträgt aber ein Herabgehen der Theerpreise um einen Thaler vollkommen, und bleibt bei circa 31/6 Thaler per 100 Pfund schon bei der jetzigen, noch immer sehr unvollkommenen Methode seiner Gewinnung ein rentables Geschäft. Bei dieser Preisermässigung müssten selbstredend auch die Preise des Petroleums um einen Thaler sinken, oder es müsste dasselbe loco Hafen per 100 Pfund nur wenig über 2 Thaler kosten, um für hiesigen Markt Nehmer zu finden. Bei diesem Preis verbietet sich der Import aber von selbst. Die amerikanischen Rohöle werden folglich, meint der Verf., schon binnen Kurzem vom hiesigen Markte verschwinden (? d. Red.). Ob es möglich ist, ihre schon jetzt in ihrer Heimath dargestellten und zu uns gebrachten Rektifikate so billig nach hier zu senden, dass sie dauernd Consumenten finden, kann nur die Zukunst lehren. Zur Entscheidung wird diese Frage voraussichtlich erst dann kommen, wenn die Vermehrung unserer Schwelereien, Photogen- und Paraffinfabriken ein Herabgehen der Oelpreise auf diejenige Höhe bedingt, welche ihrer Rentabilität in ein richtigeres Verhältniss bringt zu den Renten anderer Fabrikationszweige, deren Betrieb die gleichen Mittel erfordert. die bestehenden Fabriken sich dauernd erweitern, da immer neue Etablissements begründet werden, und da sowol der Schwelprocess, als auch sämmtliche andere Fabrikationsprocesse sich stetig vervollkommnen, so wird dieses Herabgehen der Preise ziemlich schnell eintreten. Es ist daher mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Paraffin- und Solarölindustrie, wie den direkten Ausfluss der amerikanischen Oelquellen auf hiesigen Markt, so auch den Import ihrer Rektifikate mit alleiniger Ausnahme des Benzins, für welches sie einen gleich billigen Ersatz nicht bietet, verstopfen wird, nicht aber, dass sie jemals von den amerikanischen Produkten erstickt werden kann.

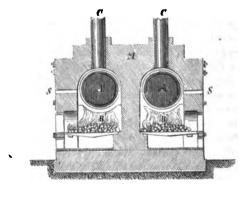
H. Lahore<sup>1</sup>) construirte einen Destillationsapparat für Schiefer, Asphalt und Bergtheer, der sich bei seiner Anwendung in der Fabrik zu la Varenne bei Autun vortrefflich bewährt hat. Fig. 101 ist sein Längendurchschuitt durch die Mittel-

Fig. 101.



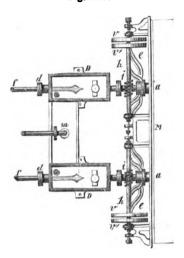
linie einer Retorte; Fig. 102 ist ein Querdurchschnitt des Apparates, welcher zwei Retorten zur trockenen Destillation enthält; Fig. 103 ist die obere Ansicht von einem Theile desselben, welcher die Condensations-Vorrichtung und die Uebertragung der Bewegung auf die Retorten zeigt. Aus diesen Figuren ist ersichtlich, dass der Apparat

Fig. 102.



<sup>1)</sup> H. Lahore, Génie industriel, 1862 Dec. p. 304; Dingl. Journ. CLXX p. 104.

Fig. 103.



zwei Retorten A enthält, die in einem Ofen M liegen, dessen Wände im Inneren aus feuerfesten Backsteinen bestehen. Die Retorten werden entweder aus Eisenblech oder aus Gusseisen hergestellt, und haben an ihren beiden Böden hohle Zapfen a und a', welche in Pfannen ruhen, die in die Seitenwände des Ofens befestigt sind. Unter jeder Retorte befinden sich drei Herde  $B_1B_1^1,B_2^2$ , welche in dieser Weise angeordnet sind, damit die Verbrennungsprodukte erst den ganzen Ofen durchziehen, ehe sie durch den Schornstein C entweichen, welcher in der Mitte des Ofengewölbes angebracht ist.

Um das Füllen und Entleeren der Retorte zu erleichtern, ist in dem einen ihrer Böden eine Oeffnung oder ein Mannloch ausgespart, welches mittelst eines Pfropfes dampfdicht verschlossen wird. Damit man leicht zu dieser Oeffnung gelangen kann, lässt man in dem ihr gegenüberliegenden Mauerwerke ein entsprechend grosses Loch. Von den mit den Retortenböden aus einem Stücke gegossenen Zapfen a und a', welche, wie bereits erwähnt, hohl sind, kann der eine a' entweder mit besonderen Apparaten in Verbindung gebracht oder durch einen Schraubenstöpsel dampfdicht geschlossen werden, während der andere dazu dient, die durch die Destillation entwickelten Dämpfe in ein Gefüss D abzuleiten, in welchem dieselben durch die Berührung mit dem darin enthaltenen Wasser theilweise condensirt werden. Um zu verhindern, dass bei der rotirenden Bewegung der Retorte die in letztere geschütteten Substanzen den mit dem Gefässe in Verbindung stehenden hohlen Zapfen verstopfen und dadurch das Ausströmen der Dämpfe

vermindern oder gar unterbrechen, hat man in dieser Leitung eine Art Kolben angebracht, welchen man von aussen mittelst einer Stange f hin und her schiebt, die durch das Gefüss und die an dasselbe befestigten Stopfbüchsen d hindurchgeht. Aus dem Gefässe werden die Dämpfe auf die gewöhnliche Art in die Kühlgefässe durch eine Röhre geleitet, welche genau passend an ein Zwischengefäss befestigt ist das die beiden Gefässe D in Verbindung setzt. Die Bewegung wird auf die Retorten mittelst zweier Schrauben ohne Ende i übertragen, welche in Zahnräder e eingreifen, die auf dem Zapfen a jeder Retorte befestigt sind; die Welle h einer jeden endlosen Schraube trägt zwei Scheiben v und v', von denen die eine festsitzt, um die Bewegung zu übertragen, während die andere lose ist, um die Bewegung nach Belieben unterbrechen zu können. Die Transmissions-Vorrichtung ist auf diese Weise angeordnet, um die Bewegung der einen Retorte von derjenigen der anderen unabhängig zu machen und um die Bewegung auch je nach der Beschaffenheit des in der Destillation begriffenen Materiales verlangsamen zu können.

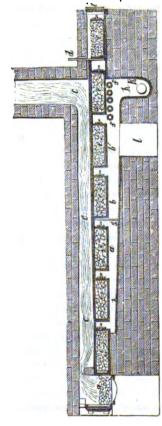
In der Fabrik zu la Varenne sind sechzehn Retorten im Gebrauche, von denen jede in vierundzwanzig Stunden viermal destillirt, das heisst, es werden in dieser Zeit wenigstens vierundsechzigmal 5 Hektoliter oder 32 Kubikmeter Schiefersteine der trockenen Destillation unterworfen; in die Retorte können jedoch auch ohne Nachtheil für dieselbe und ohne eine Erhöhung der Produktionskosten zu verursachen, wenn es nöthig ist, jedesmal 6 Hektoliter gefüllt werden. Die mittlere Ausbeute war während der letzten zwei Jahre 4,30 Proc., nämlich 43 Liter aus dem Kubikmeter und für die 32 täglich destillirten Kubikmeter also 1376 Liter. Bei einer besseren Beaufsichtigung des Schieferbruches und der Oefen würde man indessen eine mittlere Ausbeute von 4,5 Proc. erreichen, also täglich 1400 Liter gewinnen können.

W. M. Williams 1) construirte einen Apparat zur Destillation von Torf, Steinkohle etc., welcher Fig. 104 im Längendurchschnitt abgebildet ist. g ist der Feuerherd, c ist die aus Eisenplatten bestehende Sohle, unter welcher sich der eigentliche Destillationsraum a mit einem geneigten Boden b befindet. Das zu destillirende Material wird in die Kästen ee gepackt und langsam durch den Destillationsraum hindurch geschoben. Zum Einschieben der Kästen in den Ofen dient der (von der Feuerung am weitesten entfernte) Vorraum e', welcher vermittelst der Thür i von der äussern

<sup>1)</sup> W. M. Williams, Technologiste, 1863 Juin p. 458; Dingl. Journ. CLXX p. 107; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1163.

Luft und mittelst des Schiebers d von dem Destillationsraum abgesperrt werden kann. Man schliesst erst den Schieber d, öffnet dann die

Thür i. schiebt den Kasten in den Vorraum, schliesst die Thüre i wieder, öffnet den Schieber d und schiebt endlich den Kasten mit Hilfe einer Stange in den Destillationsraum hinein: zur leichteren Bewegung der Kästen sind in diesem Raume Rollen ff angebracht, von denen in der Zeichnung aber nur einige skizzirt sind. Durch die nach einiger Zeit erfolgende Einschiebung eines zweiten Kastens in den Destillationsraum wird der erste Kasten um eine Kastenlänge weiter nach der Feuerung hin geschoben; schliesslich, wenn der Ofen ganz gefüllt ist, befindet sich der erste Kasten ganz in der Näbe der Feuerung, der grössten Hitze, und zugleich auch vor der seitlich liegenden (und daher in der Zeichnung sichtbaren) Vorkammer. nicht welche eine ähnliche Construktion wie der eben beschriebene, zur Beschickung dienende Vorraum hat, und durch welche die Kästen nach beendeter Destillation heraus gezogen werden. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kästen den Destillationsraum pas-



siren, ist von der Art, dass die Destillation ziemlich vollendet ist, wenn der Kasten in die letzte Stelle, neben der Feuerung, einrückt. Die Dicke der Schicht des Destillationsmaterials in den Kästen beträgt 15 bis 80 Centim. Die Destillationsprodukte gelangen (die schon condensirten, indem sie auf dem geneigten Boden b des Destillationsraums fortfliessen) nach dem Raum h, welcher mit kaltem Wasser zur vollständigen Abkühlung und Condensation der Produkte gekühlt werden kann. Durch das weite Rohr k gelangen die flüssigenProdukte von hier aus in die Cisternen, die gasförmigen in den Gasometer. Bei b' ist das Mauerwerk des Destillationsraumes unterbrochen

und der Boden des letzteren besteht nur aus einer dunnen Zinkplatte; der darunter befindliche weite Gang l fuhrt ins Freie. Diese Vorrichtung dient als Sicherheitsventil bei Explosionen innerhalb des Destillationsraumes und soll, weil die Zinkplatte leicht zerstört und den Gasen dann eine weite Ausströmungsöffnung geboten wird, eine Zertrümmerung des Ofens verhüten. Will man die Destillationsprodukte je nach den verschiedenen Perioden der Destillation getrennt gewinnen, so ist nur nöthig, den Destillationsraum durch Register einzutheilen, welche bei der Bewegung der Kästen geöffnet werden können.

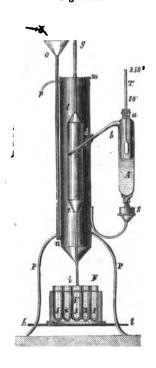
V. Regnault1) construirte einen Apparat zur fraktionirten Destillation der Theeröle. In Frankreich werden ietzt beträchtliche Quantitäten von den durch Destillation des Kohlentheers oder der Schiefer gewonnenen Oelen eingeführt. Dieselben sind complicirte Gemische, deren Werth nach dem Verhältniss der darin enthaltenen flüchtigsten Oele sehr variirt. Die flüchtigsten Theile werden ausschliesslich zur Fabrikation der Farbstoffe angewandt, welche man mittelst Benzol darstellt; diejenigen von mittlerer Flüchtigkeit werden für Firnisse und zum Entfetten der Wolle benutzt; die am wenigsten flüchtigen endlich dienen zur Fabrikation der Carbolsäure (und Pikrinsäure), oder zur Beleuchtung. Um den Werth dieser Gemische zu ermitteln, gab es bisher kein anderes rasch ausführbares Verfahren, als dieselben mit Anwendung eines Thermometers zu destilliren und das Verhältniss der Oele zu bestimmen, welche zwischen den bestimmten Grenzen der zunehmenden Temperatur übergehen. Die französische Zollverwaltung wendet dasselbe Verfahren an, um den Eingangszoll für diese Substanzen festzusetzen. Damit aber eine derartige Bestimmungsweise nicht zu häufigen Controversen Veranlassung gebe, muss die Destillation auf eine vollkommen gleichformige Weise und mittelst nahezu gleicher Apparate ausgeführt wer-Bekanntlich zeigt nämlich dasselbe Gemisch flüchtiger Subverschiedene Destillationstemperaturen, je nachstanzen dem man das Gefäss des Thermometers in die siedende Flüssigkeit taucht, oder es blos dem aus derselben entweichenden Dampf aussetzt. Taucht man das Gefäss des Thermometers in die Flüssigkeit, so wird die Temperatur auch nicht dieselbe sein, wenn man die Destillation entweder schneller oder langsamer bewerkstelligt. Die Zollverwaltung beauftragte nun Regnault, einen leicht zu behandelnden Apparat zu construiren, durch welchen die Unsicherheiten dieses Verfahrens

<sup>1)</sup> V. Regnault, Annal. de chim. et de phys. LXVIII p. 409; Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 686; Dingl. Journ. CLXX p. 118; Polyt Centralbl. 1864 p. 72.

grösstentheils vermieden werden. Der Apparat, der sich hierbei am besten bewährte, ist Fig. 105 im Vertikaldurchschnitt abgebildet.

Er besteht aus einer cylindrischen Retorte A von Kupferblech, welche mit einem kleinen Tubulus a und einem gekrümmten Hals b.c versehen ist. Letzterer tritt mit Reibung in den seitlichen d der Kühlvorrichtung B. Diese Kühlvorrichtung besteht aus einem Cylinder e,f von Messingblech, welcher oben und unten mit engeren metallenen Röhren f.g und e,i endigt. Das Ganze ist luftdicht in einem metallenen Muff m.n befestigt. Ein Wasserstrom, welchen man mittelst eines Hahnes regulirt, gelangt in den über dem Seitenrohr o,n befindlichen Trichter o: das überschüssige Wasser fliesst durch einen oben am Muff angebrachten Tubulus p Der Apparat wird auf einen am Muff befestigten Dreifuss P.P gestellt. Dieser Dreifuss trägt eine horizontale Coulisse h,l, worin ein Träger V verschoben werden kann, welcher mit fünf Glasröhren versehen ist, die unten verschlossen sind, neben einander stehen und in Kubikcent. eingetheilt sind. Man kann so nach einander die Oeffnung von jeder der eingetheilten Röhren unter die Mündung i der Kühlvorrichtung führen.

Fig. 105.



Um mit dem Apparat zu arbeiten, nimmt man stets mit derselben Pipette (ähnlich denjenigen, welche man für die alkalimetrischen Proben anwendet) 100 Kubikcent. von dem zu prüfenden Oel, welche man durch den Tubulus a in die Retorte A giesst; der Stand der Flüssigkeit darf nicht beträchtlich über das Drittel der Retorte hinaufreichen. Mittelst eines Pfropfes befestigt man das Celsius'sche Thermometer T in den Tubulus a. Die Länge dieses Thermometers, seine Graduirung und seine Adjustirung im Pfropf müssen der Art sein, dass sein Gefäss nicht in die Flüssigkeit taucht und dass der Grad 80 kaum über den Pfropf hinausreicht. Alsdann ist in allen Versuchen der nicht in den Dampf getauchte Theil der Quecksilbersäule, bei gleichen Temperaturen, ein und derselbe. Die Destillation der Flüssigkeit

wird mittelst einer Gas - oder Alkoholflamme S bewerkstelligt. Als Beispiel sei angenommen, man wolle das Gemisch zerlegen:

- a) in Oele, welche vor 1000 destilliren,
- b) in Oele, welche von 100 bis 1200 übergehen,
- c) in Oele, welche von 120 bis 1400 übergehen,
- d) in Oele, welche von 140 bis 1600 übergehen,
- e) in Oele, welche von 160 bis 1800 übergehen.

Der Träger V wird so gestellt, dass die eingetheilte Röhre Nr. 1 sich unter dem Tubulus i befindet. Man bringt die Flüssigkeit in der Retorte i zum Sieden, und so lange die Temperatur 1000 nicht überschreitet, sammelt man das destillirte Produkt in der Röhre Nr. 1. Sobald die Temperatur über 1000 steigt, verschiebt man den Träger V, um die Röhre Nr. 2 unter den Tubulus i zu bringen, und lässt sie daselbst, bis die Temperatur 1200 zu überschreiten beginnt. führt alsdann die Röbre Nr. 3 unter den Tubulus i. und so fort, bis das Thermometer T 1800 überschreitet, wo sich dann die Röhre Nr. 5 unter dem Tubulus i befindet. Die Operation ist nun beendigt. dieser Verfahrungsweise werden die Dämpfe so vollständig condensirt, dass von denselben durch den Tubulus q kaum etwas entweicht; die condensirte Flüssigkeit läuft durch die Röhre e.i aus, und setzt sich mit dem kalten Wasser, welches von dem Seitenrohr o,n herkommt, ins Gleichgewicht der Temperatur. Die nach einander in den eingetheilten Röhren 1, 2, 3, 4, 5 gesammelten Flüssigkeiten haben daher die gleiche Temperatur, welche nahezu diejenige der umgebenden Luft ist. Man notirt sich die Volume in Kubikcentimetern, welche diese Flüssigkeiten einnehmen, und nimmt an, dass diese Kubikcentimeter die Gewichtsprocente der verschiedenen Oele repräsentiren, welche sich in dem angewandten Gemisch befinden. Dabei begeht man freilich einen geringen Fehler, weil man das verschiedene spec. Gewicht dieser Flüssigkeiten nicht berücksichtigt; von diesem Fehler kann man aber bei derartigen Bestimmungen absehen, weil die spec. Gewichte nur zwischen schwachen Grenzen variiren.

C. Walter!) (in Augsburg) berichtet über einen neuen Sägespänofen und die Fabrikation von rohem Holztheeröl. Als der Verf. die Holzverkohlungsfabrik bei Drammen in Norwegen einrichtete, veranlasste ihn die grosse Menge der in den dortigen zahlreichen Sägemühlen abfallenden Sägespäne, einen Ofen zur rationellen Benutzung derselben von einfachster Construktion herzustellen, was ihm auch nach mehreren im Kleinen ausgeführten Versuchen gelang; dieser Ofen entspricht seinem Zweck vollkommen, und

<sup>1)</sup> C. Walter, Dingl. Journ. CLXIII p. 104; Polyt. Centralbl. 1862 p. 436.

bei demselben wird niemals, wie bei den bisher gebräuchlichen Construktionen, der Rost verstopft, wodurch Störungen in der regelmässigen Verbrennung eintreten: auch verbrennen in diesem Ofen die feinsten Sägespäne ohne Zusatz von gröberem Material ganz leicht. ser Ofen wird als Wärmequelle für drei Retortenöfen mit je zwei Retorten benutzt. Durch Schieber wird das Feuer regulirt, oder auch nach Bedarf ganz von dem einen oder anderen Retortenofen abge-Die Fabrik producirt Holzkohle, Theer, rohes Theeröl und essigsauren Kalk. Als Rohmaterial werden die Schalbretter der Sägemühlen, als Brennmaterial Sägespäne benutzt. Die Retorten sind. wie erwähnt, zu je zweien eingemauert, und zwar mit einer kleinen Senkung nach hinten. Sie haben hinten zwei verschliessbare Oeffnungen, welche einander gegenüber stehen; die untere Oeffnung dient sowol, um die Retorten wenden zu können, wenn sie auf der einen Seite ausgebrannt sind, als auch, um während des Processes in der ersten Periode Wasser, in der letzten Periode Pech abzuzapfen; die obere Oeffnung dient für den Abzug der Gase und Dämpfe. Die Leitungsröhren der Destillationsprodukte sind am Anfange sehr weit; sie gehen zuerst ungefähr 3 Meter senkrecht in die Höhe und erstrecken sich dann unter einem Winkel von beiläufig 100 bis zu dem 5 bis 6 Meter entfernten Condensationsapparat. Da die Dämpfe in der Leitung einen so langen Weg durchziehen, so verdichten sich in derselben die leichter condensirbaren Produkte, und sind genöthigt, in die Retorte zurückzusliessen, daher sich nur die Essigdämpfe und die schwerer condensirbaren Brandöle in den eigentlichen Condensationsapparaten als Holzessig und rohes Theerol sammeln. Auf diese Weise werden zwei Theerarten erhalten: ein dicker schwarzer Theer, und ein dunkelgefärbtes leichtflüssiges Theeröl von demselben Ansehen wie finnischer Theer, welches zum Schiffsgebrauch sehr beliebt ist, weil es in das Holz sehr leicht eindringt und dasselbe in hohem Grade conservirt. - Das Gas, das sich während der Destillation in den Retorten gleichzeitig mit den Essig- und Theerdampfen bildet, gelangt aus den Condensationsapparaten zum Ofen zurück und trägt zum Heizen der Retorten wesentlich bei. Dieser Sägespänofen unterscheidet sich von den bisher bekannten Construktionen hauptsächlich dadurch, dass die Sägespäne - mit Ausnahme der auf dem Rost liegenden kleinen Partie - nur von ihrer natürlichen Oberfläche aus wegbrennen, daher niemals, wie bei anderen Oefen, welche mit denselben ganz gefüllt werden, durch Zusammenstürzen der Sägespänmasse eine Hemmung des Zugs eintreten kann.

J. J. Breitenlohner 1) hat ausführliche Mittheilungen gemacht über die Torföle und deren Aufbereitung, die wir im Folgenden auszugsweise mittheilen. Als der Verf. die Leitung der Torfproduktenfabrik in Chlumetz in Böhmen übernahm, waren zur Erzengung von Photogen, das von den Oelen allein nur gewonnen wurde. nur zwei Ständer vorhanden, woraus das Oel mittelst Wasserdampf abgeblasen wurde. Dieser Betrieb erwies sich eben so kostspielig als Die Torföle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie bei niederen Siedepunkten hohe Dichten besitzen und demnach umgekehrt sich verhalten wie die Bergöle. Die Oele leuchten aber um so besser, je höher die Siedepunkte und je geringer die Dichten sind. der Theerdestillation durch Fraktionirung gewonnenen 30 Proc. Oele wurden mit 10 Proc. Natronlauge von 1,36 spec. Gewicht und 10 Proc. Schwefelsäure von 1,767 spec. Gewicht behandelt und abgebla-So lange die Oele 0,835 spec. Gewicht zeigen, geht das Abblasen mit 1,5 Atmosphärendruck gut vor sich. Die abgeblasenen Oele sind aber bis 0,815 spec. Gewicht gelb und von höchst unangenehmem Geruch. Das Schütteln mit Natronlauge nimmt ihnen zwar den Geruch zum Theil und macht sie klar, allein der Geruch kehrt bald wieder, und selbst die lichtesten Oele dunkeln in kürzester Zeit Je länger solche Oele liegen bleiben, desto dunkler und unbrauchbarer werden sie auch. Bei der Verwendung dieser Oele wurden häufige Klagen wegen Dochtverharzung, Mattheit des Lichtes. Qualmen und üblen Geruches beim Verbrennen laut. Die Erklärung dieser Uebelstände ist einfach. Destillirt man diese abgeblasenen, wenn auch noch so klaren Oele in einer Glasretorte, so erhält man immer eine Quantität Wasser und einen Rückstand, welcher reich an Kreosot und Brandharz ist. Eine gewisse Menge Wasser hat sich demnach mit dem Oel verflüchtigt und haftet ihm so innig an, dass es nur durch wiederholte Destillation zu trennen ist. Das Wasser. welches im Oele fein zertheilt ist, vermittelt eine um so wirksamere Oxydation, deren Folge das Nachdunkeln und Auftreten des penetranten Geruches ist. Diese Umstände verdienen um so mehr Berücksichtigung, wenn man erwägt, dass beim Abblaseprocesse höchstens 120 Pfund oder 18 Proc. der angewendeten Masse, mit einer Dichte bis 0.850, bei einer Arbeitsdauer von 10 Stunden, drei Arbeitsschichten und grossem Brennmaterialaufwand abgeblasen werden konnten. günstigeres Resultat, durchschnittlich 22 Proc., gaben die bei der Destillation der Paraffinmasse gewonnenen Oele, doch betrug die ge-

<sup>1)</sup> J. J. Breitenlohner, Dingl. Journ. CLXVII p. 378; Polyt. Centralbl. 1863 p. 598; Chem. Centralbl. 1863 p. 759. (Vergl. auch Oesterreich. Katalog zur Ausstellung 1862; Wien 1863 p. 18)

sammte Ausbeute an Leuchtölen nicht mehr als 6 Proc. des angewendeten Theers. Unter diesen Umständen musste die Gewinnung von Solaröl ausgeschlossen bleiben. Die versuchsweise abgeblasenen Oele waren schwer und dunkel bis zur Undurchsichtigkeit. Das Abblasen ging selbst über zwei Atmosphären äusserst schleppend. Oeftere Behandlung und Reinigung der Oele besserte nichts an der Sache. Eben so fruchtlos blieb die Destillation derselben über freiem Feuer. Die Oele waren durchaus unbrauchbar.

Die rückständigen schweren und paraffinhaltigen Oele belaufen sich bis 45 Proc. Die Siedepunkte dieser Oele, welche eine durchschnittliche Dichte von 0,925 zeigen, kommen denjenigen des Kreosots und Paraffins nahe. Diese zwei Momente treten der Aufbereitung derselben auf gewöhnlichem Wege sehr störend entgegen. Kreosot lässt sich durch die energischesten Chemikalien nicht gänzlich abscheiden, die Brandöle und Brandharze erzeugen sich bei höherer Temperatur während der Destillation, und stark gekohlte, schwere und dunkle Kohlenwasserstoffe unter steter Erscheinung von Wasserstoffgas treten dabei auf. Eine öftere Anwendung von Aetzlaugen und Schwefelsäure beeinträchtigt den Leuchteffekt und vertheuert das Produkt. Die Schwefelsäure erzeugt Sulfoöle, welche durch Alkalien nicht weiter verändert werden und sich erst beim Brennen bemerkbar Eine eigenthümliche Erscheinung wird ferner durch das Paraffin bewirkt. Kaustische Alkalien bleiben nicht ohne Reaktion auf das im Oel gelöste Paraffin. Alle Theeröle, hauptsächlich die schweren, sind reich an letzterem Körper. Wenn die abgeblasenen oder destillirten Oele anfanglich noch so klar und hell sind, so werden sie nach dem Schütteln mit Aetznatron, welches ihnen den ihnen hartnäckig anhaftenden Theergeruch nimmt, augenblicklich trübe und dunkel. Sie werden um so trüber und dunkler, je weniger sorgfältig Das Paraffin geht besonders zur sie fraktionirt und gereinigt sind. Sommerszeit reichlich in die Oele über, von denen man es auch durch öftere fraktionirte Destillation nicht gunzlich trennen kann. Sind die Oele an und für sich schwer, so wird man auf gewöhnlichem Wege immer paraffinhaltige und dunkle Antheile erhalten, welche die Eigenschaft besitzen, in der Winterkälte gleich den fetten Oelen zu stocken. Nachdem die gewöhnliche Behandlung der schweren Oele mit Lauge und Schwefelsäure und die darauf folgende Rektifikation mit Dampf und über freiem Feuer ohne allen Erfolg blieb, wurden der Schwefelsäure 2 Proc. käuflicher Salpetersäure zugesetzt. In der Behandlungscisterne entstand ein äusserst zäher, dicklicher Harzrückstand. Die Mischung dieser beiden Säuren wirkte in der That energisch oxydirend ein, wahrscheinlich unter Bildung von Substitutionsprodukten, von denen ein Theil in die rückständige Masse, der andere in die Oele

überging. Bei einer anderen Behandlungspartie wurde die Salpetersäure durch 3 Proc. roher Salzsäure ersetzt. Diese Behandlung ist wegen heftiger Entwickelung von Salzsäuredämpfen ungemein lästig. Nebstbei entweichen, so wie bei der Behandlung mit Salpetersäure, äusserst flüchtige Substanzen, welche auf den Arbeiter wie ein Anästhetikum wirken. Bei der einfachen Behandlung der Oele mit Schwefelsäure entwickeln sich ebenfalls solche flüchtige Stoffe, sie sind aber in minderem Grade berauschend.

Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in erwärmte Rohöle, welche vorher mit Aetznatron gerührt waren, entstand alsobald eine Die Oele schwärzten sich unter bedeutender Wärmeentbindung und absorbirten eine grosse Menge Gas. Dieses verschluckte Chlorgas alterirte die Dichte der Oele derart, dass man ohne Weiteres versucht wäre zu glauben, es habe in Folge der Ausscheidung harziger Substanzen in der That eine Herabstimmung der Dichte statt gefunden. Das Chlor lässt sich wol durch Waschen mit Alkalien zum Theil entfernen, doch bleibt immer eine erhebliche Menge davon zurück, welche bei der Destillation ungemein belästigt. Das Abblasen der vorstehend behandelten Oele war von keinem Erfolge begleitet. Die gewonnenen Oele zeichneten sich wol durch einen etwas aromatischen Geruch aus. herrührend von Substitutionsprodukten von Chlor und Untersalpetersäure, welcher beim Brennen besonders stark hervortrat; Farbe und Dichte derselben waren aber kaum merklich verändert. Bei diesem Verfahren ist die Abnutzung der Gefässe nicht gleichgiltig. Das Abblasewasser ist durchaus grünlich gefärbt und giebt deutliche Reaktion auf Eisen und Kupfer.

Nachdem diese Versuche die erwarteten Erfolge nicht herbeiführten, wurden die Rohöle nach Behandlung mit Lauge und Schwefelsäure mit dicker Kalkmilch gerührt. Das Dekantiren der mit Kalk behandelten Oele geht ungemein schwer und ist mit empfindlichen Oelverlusten verknüpft. Der Kalk setzt sich äusserst träge ab und entführt viel Oel, indem sich die einzelnen Partikelchen mit einer Oelhülle beladen. Nun häufen sich die Schwierigkeiten. Oele noch so vorsichtig dekantirt waren, so geht im Abblaseständer eine eigenthümliche Veränderung vor sich. Bei der geringsten Gegenwart von Kalk entsteht durch das Einwirken von Wasserdampf eine gelatinöse sich aufblähende Masse von schmutzig gelbbrauner Farbe, welche mit dem Oel herübergerissen wird. Im Abblaseständer findet gleichsam ein Verseifungsprocess statt, welchen Kalk und Brandole eingehen und worin sich das Oel emulsivartig suspendirt. Die Farbe der zuerst abgeblasenen Oele ist erträglich leicht, der erste Antheil fast klar; ihr Geruch ist aber ungemein penetrant und macht sich beim Brennen bis zur Unerträglichkeit geltend. Die Oele sind trübe

von mitgerissenen, äusserst fein vertheilten Kalktheilchen, welche sich selbst nach längerem Stehen nicht vollkommen absetzen. Der Bodensatz, welcher nach längerer Zeit entstand, zeigte unter dem Mikroskope rubinrothe Krystalle und liess reichlich Kalk nachweisen. selbe Erscheinung trat auch ein, als die Oele nach Behandlung mit Lauge und Schwefelsäure mit Chlorkalklösung gemischt wurden. · Ruckstand im Abblaseständer stellt eine dicke, seisenleimartige Masse dar, welche sich nach längerem Stehen in drei Schichten sondert. Die untere enthält eine dicke, schmierige und schwere Substanz, darauf folgt ein Oelstratum und zu oberst schwimmt ein leichter Schaum dieser Kalkemulsion. Durch starke Laugen wird wol das Sedimentiren befördert, so dass ein grosser Theil des Oels in die Höhe kommt; verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure leisten weniger. Die Säuren wirken somit in geringerem Grade auf diese eigenthümliche Kalkverbindung, als scharfe Laugen, die durch ihre grosse Verwandtschaft zu den kreosotähnlichen Verunreinigungen der Oele letztere sammt dem Kalk abscheiden, welcher zwischen dem Kreosotalkali und dem Oele sich in der Mitte schichtet. Erhitzt man eine Probe dieser Masse auf dem Platinblech, so wird sie unter heftigem Spritzen herumgeschleudert. Dieses durch Einwirken von Wasserdampf auf Oel bei Gegenwart von Kalk entstandene Coagulum erschwert den Gang des Abblasens ungemein. Durch den Widerstand, welchen die Masse dem einströmenden Dampf entgegensetzt und die das Zuleitungsrohr desselben verlegt, entsteht ein Poltern und stossweisses Arbeiten des Apparats, wobei in Abständen viel vom Kesselinhalt mit Gewalt herübergerissen wird. Destillirt man diesen Rückstand über freiem Feuer, so gewinnt man wol das Oel wieder, es besitzt aber einen eigenthümlichen Geruch, der nicht unähnlich demjenigen des Kapnomors ist, welches man erhält, wenn man Kreosotöle über kaustischen Alkalien destillirt.

Die nämlichen Behandlungsversuche wurden wiederholt und die Oele über freiem Feuer destillirt. Weiter wurden sie in der Retorte selbst mit Kalkhydrat, Natronkalk, Chlorkalk, calcinirter Soda und Kreide gemischt. Eine Destillation zugleich mit wässerigen Substanzen über freiem Feuer wird ungemein verzögert. Das Stossen in der Retorte nimmt kein Ende, und die Oele sind, so lange Wasser übergeht, dunkel gefärbt. Dieses rührt nicht etwa von Verunreinigungen der letzten Antheile einer früheren Destillation in den Kühlschlangen her, sondern findet immer statt, bis die letzte Wasserspur aus der Füllung geschafft ist. Eine sorgfältige Entwässerung durch längeres Stehenlassen der behandelten Oele wird unter allen Umständen die Destillation wesentlich fördern und klare Produkte liefern. Ein Zusatz auch der trockensten Körper ist hinwieder andererseits sehr lästig.

Digitized by Google

Bei der Destillation zur Trockne leidet dabei die Retorte und der Rückstand ist äusserst schwer aus der Bodenfläche zu schaffen. Zieht man nicht bis zur Trockne ab, indem man den Rückstand weiter auf Paraffin verarbeitet, so überträgt man diese festen Körper in andere Gefässe, und immer bleibt in der Retorte eine Inkrustation zurück, welche sich nicht gut abstemmen lässt und die Wärmeleitungsfähigkeit des Metalls vermindert. Die öfter auf das Wärmste anempfohlene Destillation über feste oder flüssige alkalische Körper dürfte daher zu verwerfen sein. Allen diesen Versuchen war eben so wenig Folge zu geben, wie sich kleinere Experimente mit Mangansuperoxyd, übermangansaurem und zweifach-chromsaurem Kali als gleich kostspielig und im Grossen unausführbar erwiesen. So belehrend diese und analoge Versuche an und für sich sind, eben so trostlos müssen sie stets für den Unternehmer sein, welchem die Aufgabe gestellt ist, ein positives Resultat zu erzielen.

Es giebt nicht leicht einen anderen Fabrikationszweig, welcher mit zwei so einfachen, wenn gleich sehr energisch wirkenden Chemikalien, wie Aetzlauge und Schwefelsaure, arbeitet. Aus der Reihe der Versuche stellt sich auch heraus, dass die alleinige Behandlung mit diesen zwei Reagentien beizubehalten, ferner, dass die Destillationsweise über freiem Feuer der Methode des Abblasens weitaus vorzuzie-Die bei der Destillation über freiem Feuer gewonnenen Oele besassen in minderem Grade den penetranten Geruch, waren klar und dunkelten nicht so rasch nach; auch war die Ausbeute gegenüber den abgeblasenen Oelen eine grössere und die Manipulation eine ungleich Ein eigentliches Resultat, welches günstige Veränderungen in Dichte, Farbe, Geruch und Leuchtkraft einschlösse, war jedoch nicht gewonnen. Dichte, Farbe und Geruch sind aber im Allgemeinen die nachtheiligen Eigenschaften der Oele aus den meisten bituminösen Fossilien, weswegen dieselben so rasch von den Oelen aus Naphta überflügelt wurden. Von mechanischen Mitteln, wie Filtration über jene bekannten Körper, welche durch Flächenanziehung auf Farbe und Geruch wirken, kann wegen der Natur der Oele kein Erfolg zu erwarten sein. Vor Allem bleibt die Dichte durch gewöhnliche Operationen unverändert. Es musste nun ein neues Verfahren aufgefunden werden, welches unter strenger Berücksichtigung des Kostenpunktes allen Anforderungen an gute Leuchtöle Rechnung trägt, ein Versahren, wodurch das nachdunkelnde Princip und der eigenthümlich stechende theerige Geruch zerstört, die Abscheidung der Verunreinigungen befördert, und vor Allem die Dichte derart herabgestimmt werden sollte, um bei genügender Ausbeute der Conkurrenz zu begegnen, welche immer engere Grenzen um diesen Fabrikationszweig zog.

In Verfolgung der Ideen zur Ausführung dieser Postulate war

dem Verfasser die Leuchtgaserzeugung der leitende Gedanke: denn diese Fabrikation steht dem Princip nach in innigem Zusammenhange mit der Produktion von Hydrocarbüren, mögen sie was immer für einen Namen tragen oder aus was immer für einem Rohmaterial hervorgegangen sein. Die Thatsache, dass bei der Zersetzung der Mineralöle in Gasretorten je nach der angewendeten Hitze Produkte verschiedener Natur entstehen, dass schon bei gewöhnlicher Destillation derselben, wobei die abziehenden Dämpfe sich an den heissen Wandungen des Kessels zersetzen, fortwährend Gasentwickelung stattfindet. und dass bei erhöhter Temperatur und geeigneter Vorrichtung ausschliesslich Gase austreten, konnte den mitten inne liegenden Versuch nicht ausschliessen, einen Apparat zu construiren, in welchem bei entsprechender Temperatur die Zersetzung der Oele in der Art vor sich geht, dass bei geringer Gasbildung reichlich leichtes Oel erzeugt wer-Schon bei der Destillation der Paraffinmasse, welche längere Zeit beansprucht, haben die ersten Dämpfe bei dem steten Aufsteigen und Niedersliessen Gelegenheit, sich an den heissen Kesselwänden zu zersetzen, und condensiren sich endlich zu einem Oele. welches an Dichte die leichten Theeröle bei Weitem übertrifft.

Eine Reihe von Versuchen, welche von dem Verf. vor zwei Jahren begonnen wurde, bestätigte die Richtigkeit der Voraussetzung, dass unter gewissen Abanderungen des Zersetzungsprincips und im Gegensatze zu dem Verfahren bei der Gaserzeugung reichliches Oel von geringer Dichte entstehen müsse. Die einleitenden Experimente lieferten jedoch ein negatives Resultat. Beim Einströmen von Oel in glühende Gefässe entwickelt sich nebst Brandharzen hauptsächlich Gas, woraus sich nur bei vollkommener Abkühlung einiges Oel abscheiden lässt, welches reich an brandigen Substanzen ist. Dasselbe ist der Fall, wenn das Glühgefäss mit Kokes, Backsteinen, Schlacken und ähnlichen Körpern, die nach jedem Gebrauch ersetzt werden müssen, angefüllt wird. Die Gasentwickelung erfolgt um so stürmischer und reichlicher, je dünner der Oelstrahl und je höher die Temperatur Bei stark zufliessenden Oelen erfolgt eine einfache Destillation mit bedeutender Beimengung brenzlicher Stoffe. Die Methode wurde nun dahin abgeändert, dass die in einem besonderen Gefässe entwickelten Oeldämpfe unmittelbar durch ein hestig glühendes Rohr strichen, an das sich eine ausgiebige Kühlung anschloss. Nach mehrfach abgeänderten Versuchen stellte sich heraus, dass, wenn die Oeldümpfe bei stürmischer Destillation dicht gedrängt durch das hellglühende Rohr strömten, die abgekühlten Oele bei geringer Gasentwickelung nach Behandlung mit Lauge und Schweselsäure die gewünschten Eigenschaften von Dichte, Farbe und Geruch besassen. nicht der Fall, wenn die Destillation nur langsam vor sich ging, denn

es entwickelte sich dann eine grosse Menge Gas mit stark gekohltem Wasserstoff und schwere Destillationsprodukte traten auf; brauner bis schwarzer Qualm verliess das Kühlrohr, und unter Entbindung von Wasserstoffgas schied sich reichlich Kohlenstoff ab.

Die in hohem Grade befriedigenden Resultate veranlassten die alsbaldige Uebertragung dieses Processes in die grosse Produktion, worauf der Verf. ein Privilegium besitzt. Die Methode ist bereits durch die Versuche im kleinen Maassstabe angedeutet. Die Oeldämpfe werden aus einer gusseisernen Destillirblase unmittelbar durch ein flach gedrücktes, gusseisernes Rohr, welches in einem eigens dazu erbauten Glühraume mit scharf getrocknetem Torf zur Rothglut gebracht ist, geführt und gelangen nach einer vorläufigen Luftkühlung in das Kühlgefäss, an dessen Ausflussende ein aufsteigendes Rohr zur Abfuhr der nicht condensirbaren Gase in die Luft oder Feuerung an-Die Ausdehnung des Eisens bei höherer Temperatur bietet mehrere Schwierigkeiten dar, weswegen für Beweglichkeit des Apparates gesorgt werden muss. Die meisten Störungen verursachen die Verbindungen des Glührohrs mit dem Helmansatze und der Luftkühlung. Muffe mit Flantschen, in welche das andere Rohr ziemlich tief gleichfalls bis zur Flantsche, die mit der zweiten fest verschraubt wird, hineingreift, und ein harter Eisenkitt compensiren diese unvermeidlichen Mängel auf einen nicht weiter berücksichtigungswerthen Diesen Glühprocess haben die bei der Destillation des Theers fraktionirten Oele, die Oele von der Destillation der Paraffinmassa, die abgepressten Paraffinöle und endlich die bei der Rektifikation der fertigen Oele verbleibenden Rückstände, wenn sie nicht allzu paraffinhaltig sind, durchzumachen.

Bei den rohen Theerölen ist es nothwendig oder doch vortheilhaft, eine vorgehende Behandlung mit 5 Proc. Lauge und Schwefelsäure vorzunehmen, um den grösseren Theil von Kreosot und Harz zu entfernen; welche beim Processe wegen Bildung verschiedener brandiger Stoffe den beabsichtigten Effekt beeinträchtigen würden. die Theeröle sehr unrein, so ist es rathsam, vorerst Schwefelsäure ansawenden, welcher 20 Proc. Vitriolöl beigemischt sind. Theerölen bringt die vorhergehende Behandlung mit Lauge die entgegungesetzte Wirkung hervor, indem sie sich mit der Oelmasse verdickt, und das nachfolgende Waschen entführt grosse Quantitäten Oeles. Die übrigen Oele bedürfen keiner Vorbehandlung, nachdem sie schon die nöthigen Reinigungsprocesse durchgemacht haben. ist einlauchtend, dass die vorbenannten Oele sich in ihren Eigenschaften verschieden verhalten und somit ein modificirtes Glühverfahren erbeischen, sowie es erforderlich ist, jedes dieser Oele für sich in Arbeit zu nehmen. Jene Oele, welche eine Dichte von 0,900 übersteigen,

dürfen weniger stürmisch durch den Glühapparat streichen, als diejenigen unter 0,900 Dichte. Je nach dem Paraffingehalt der Oele werden 60 bis 70 Proc. abgezogen; 32 bis 22 Proc. verbleiben als Rückstand, welcher weiter auf Paraffin aufbereitet wird. Nach einer jährigen Beobachtung ergaben sich hierbei durchschnittlich 8 Proc. Gase, welche aus Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Sumpfgas, Acetylen und ölbildendem Gas bestehen. Oele von durchschnittlich 0,887 Dichte werden durch den Glühprocess in solche von 0,863 umgewandelt. Die eigentliche Beschaffenheit derselben tritt erst nach der Behandlung und Destillation auf. Die Oele sind bei der Behandlung unschwer vom Kreosot und Harz zu befreien.

Es ist nicht zu leugnen, dass von der Art und Weise der Behandlung die schliessliche Güte der Oele abhängig ist. Die Fabrik arbeitete mit dem Rührscheit in gewöhnlichen Mischbottichen, ohne An-Siedend heisse Lauge unterstützte dabei zwar wendung von Wärme. in hohem Grade die Abscheidung der kreosotähnlichen Körper, und das nachfolgende Mischen mit Schwefelsäure bewirkte selbetthätig eine Erhöhung der Temperatur; doch ist nach dieser Behandlungsweise eine durchgreisende Reinigung der Oele selbst in den Sommermonaten nicht leicht möglich. Die Mischgefässe mit indirekter Erwärmung durch Wasserdampf, wie sie in einigen thüringischen Fabriken bestehen, leisten beim Reinigungsprocesse unstreitig Vorzügliches. Fabrik muss sich vorläufig auf direkte Dampfeinströmung beschränken, wobei allerdings die Einwirkung concentrirter Chemikalien abgeschwächt wird. Die Lauge muss daher eingeengter angewendet werden, sowie der Schwefelsäure einige Procente mehr an Vitriolöl hinzuzufügen sind. Längere Ruhe zum Absetzen und häufige Waschungen mit viel Wasser tragen wesentlich zur Reinigung der Oele bei.

Nach diesen sorgfältig geleiteten Operationen werden die Oele destillirt und zur Erzielung besonders reiner Leuchtstoffe rektificirt. Die Fabrik separirt bei der ersten Destillation die Oele auf Photogen und Solaröl, rührt sie mit 2 Proc. Lauge an und unterwirft sie getrennt der Rektifikation. Man gewinnt sonach von den behandelten Oelen durchschnittlich 26 Proc. Photogen von bis 0,815 Dichte und 58 Proc. Solaröl von bis 0,845 Dichte. Als Rückstand verbleiben 16 Proc., welche weiter auf Paraffin aufbereitet werden. Die ersten Antheile der Photogenrektifikation zeigen eine Dichte von 0,765. Dieses Turfol ist durch den Glühprocess entstanden, da Oele von solcher Dichte wegen verschiedener Uebelstände bei der Verkohlung des Torfes, welche später besprochen werden sollen, nicht fertig im Torftheer existiren. Das Photogen ist anfanglich wasserklar; die Mischung mit einer Dichte von 0,815 besitzt einen gelblich-grünen Stich; das Solaröl hat nicht nur bei einer durchschnittlichen Dichte von 0,845

eine hellweingelbe Farbe, sondern das Destillat bleibt bis zu Ende, wo schon Paraffin übergeht, dauernd gelb. Die Oele besitzen einen eigenthümlich aromatischen, von allen anderen Oelen verschiedenen Geruch, welcher als specifische Eigenschaft sich nicht beseitigen lässt. Ein flüchtiger Stoff wird jedoch entfernt, wenn man die rektificirten Oele einige Tage über verdünnten kaustischen Laugen stehen lässt. Der Geruch ist aber nicht so widerlich stechend und anhaftend als bei einigen Naphtaölen. Das nachdunkelnde Princip wurde durch das Glühverfahren gänzlich zerstört.

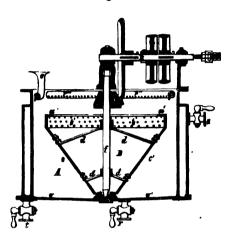
Diese Oele, von der Fabrik Pyrogen genannt, zeichnen sich durch eine rubige, gleichmässige, schöne und intensive Flamme und durch grosse Sparsamkeit beim Brennen aus. Sie sind im südlichen Böhmen trotz der kurzen Zeit ihrer Einführung schon sehr beliebt und werden namentlich in den Mineralöllampen von Dittmar (in Wien) zur Beleuchtung von Städten und geschlossenen Räumen mit Vortheil verwendet. Das Glühverfahren ist bei den schweren Bergölen, womit mehrere Versuche angestellt wurden, eben so anwendbar, wie es unstreitig mit dem besten Erfolge auch bei den schweren Oelen aus den verschiedenen bituminösen Fossilien in Anwendung Die Gesammtausbeute aus Torstheer beträgt zu bringen sein wird. gegenwärtig ausser 20 Proc. werthvoller Produkte aus den Abfällen 5 Proc. Photogen, 26 Proc. Solaröl und 4 Proc. Paraffin, welch letztere Ausbringung um das Doppelte stieg. Es wurde somit die Gewinnung von 8 auf 55 Proc. gehoben und eine aufgehende Verarbeitung des Theers angebahnt. . Wegen der ausserordentlichen Verunreinigung des Theeres entfallen 45 Proc. auf Theerwasser, Gase, Kokes und kohlige Rückstände.

A. Grätzel¹) macht Mittheilungen über einen Centrifugal-Mischapparat von Voigt für Photogenfabriken etc. In dem cylindrischen eisernen Gefässe A (Fig. 106 S. 695) von 3 Fuss Höhe und  $3^1/2$  Fuss Weite, welches mit einem Dampfmantel zur Erwärmung der zu mischenden Massen umgeben ist, befindet sich an einer vertikalen Axe f ein mittels der Streben d,d,d,d befestigter runder, unten abgeschnittener Konus von Eisen B, der unten offen ist und von dem Boden des Gefässes nur 1/4 Zoll absteht. Dieser Konus besteht in der oberen Fläche seines Mantels in einer Breite von circa 6 Zoll, welcher, wie bereits hier erwähnt werden kann, wesentlich zu einer fast molecularen Vertheilung der zu mischenden Flüssigkeiten beiträgt, aus einem feinen Siebe oder Drahtgewebe b,b'. Die Axe desselben läuft in einer in der Mitte des Gefässes A eingeschraubten

<sup>1)</sup> A. Grätzel, Dingl. Journ CLXVII p. 261; Polyt. Centralbl. 1863 p. 751.

Pfanne g, und geschieht die Bewegung des eisernen Konus mittelst eines auf der Axe oben befindlichen Friktionsrades h,h'; das Friktionsrad i,i' sitzt an der horizontalen Welle k, welche mit dem Motor durch eine der Riemenscheiben m oder n in Verbindung steht und getrieben

Fig. 106.



wird. Die Stellschraube l drückt gegen die Welle k, und somit das Friktionsrad i,i an das Friktionsrad h,h' fest. Das Gefäss A ist durch einen Deckel verschlossen, aus welchem sich ein Trichter o erhebt, der in einer unter dem Deckel sich befindenden, im Innern des Gefässes längs der Wand gezogenen Bleiröhre p,p',p'',p''' mündet, welche nach unten sehr fein durchlöchert ist. Der Boden q,q' des Gefässes A ist nach der Mitte zu geneigt, so dass die in diesem Gefässe befindlichen Flüssigkeiten stets das Bestreben haben, sich in der Mitte unter der Oeffnung des Konus zu sammeln. Der Hahn r dient zum Ablassen der in A befindlichen Flüssigkeiten; s ist der Dampfeinströmungs- und s der Dampfausströmungshahn des Dampfmantels.

Der Gebrauch des Apparates ist folgender: Sobald die mit Chemikalien zu behandelnden Oele oder Fette in den Mantel A gethan sind, wird der Konus B in Bewegung gesetzt; er saugt die Flüssigkeit durch seine Centrifugalkraft auf und schleudert dieselbe durch das feine Sieb b,b', förmlich in Staub vertheilt, wieder hinaus. Zu gleicher Zeit wird in den Trichter o die Säure oder Lauge geschüttet, welche sich in der Röhre p,p',p'',p''' vertheilt und regenartig schon in das Oel hineinsliesst. Indem nun die Oele mit den angewendeten Chemikalien von dem rotirenden Konus fortwährend aufgesaugt und

durch das feine Sieb b,b' geschleudert werden, haben die specifisch schwereren Flüssigkeiten keine Zeit, sich am Boden abzusetzen, und mischen sich mit den Oelen beim gewaltsamen Durchgange durch das Sieb auf eine so innige Weise, dass das Produkt milchartig austritt. In dieser Mischmaschine, welche ungefähr 350 Thaler kostet und 5 bis 6 Centner fasst, ist die Mischung schon nach 5 bis 10 Minuten vollständig erreicht; man lasst die Oele nach der Mischung sofort abziehen und auf besonderen Standern sich klären, so dass in dem Apparate selbst Unreinigkeiten sich nicht absetzen können. Da der Effekt der Mischung, also auch die Wechselwirkung der Chemikalien und Oele, vollkommen ist, so hat man zur Reinigung von Oelen auch weniger Chemikalien als bei irgend einem anderen Mischapparate nöthig, was für den Fabrikanten in Betreff des Kostenpunktes gewiss nicht zu übersehen ist.

R. Jacobi<sup>1</sup>) hat seine Misch- und Waschapparate für Mineralöle<sup>2</sup>) verbessert; auch macht er Bemerkungen über die Waschmaschine von Fuhst<sup>3</sup>).

H. Vohl<sup>4</sup>) giebt Notizen über den Schwefelgehalt ätherischer Leuchtstoffe. Der Verf. hat das im Handel vorkommende Benzol (oder richtiger Benzin<sup>5</sup>)) einer genaueren Untersuchung unterworfen, und dabei gefunden, dass die Oele, welche einen niedrigeren Siedepunkt als 80° C. haben, schwefelhaltig sind. Der Schwefel dieser Kohlenwasserstoffverbindung kann nicht isolirt werden, ohne Zerstörung der Verbindung. Wenn man Leuchtgas, aus Steinkohlen dargestellt, durch sehr kalt gehaltene Metallröhren streichen lässt, so erhält man neben Wasser, Naphtalin und Benzol eine stinkende, bräunliche, ölige Flüssigkeit, welche einen niedrigeren Siedepunkt als 80° C. hat und diesen oben erwähnten schwefelhaltigen Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> R. Jacobi, Dingl. Journ. CLXVIII p. 261; Polyt. Centralbl. 1863 p. 948.

 <sup>2)</sup> Jahresbericht 1861 p. 656.
 3) Jahresbericht 1862 p. 678.

<sup>4)</sup> H. Vohl, Dingl. Journ. CLXVIII p. 49; Polyt. Centralbl. 1863 p. 674; Polyt. Notizbl. 1863 p. 150; Répert. de chim. appl. 1863 p. 345; Journ. f. Gasbeleuchtung 1863 p. 181.

<sup>5)</sup> Die Technik zwingt uns, das Benzol vom Benzin zu unterscheiden. Unter Benzol versteht man gegenwärtig allgemein ein Gemenge von wirklichem Benzol  $C_{12}H_6$  mit Toluol  $C_{14}H_8$  und andern homologen Körpern, welches beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure jene nach Bittermandelöl riechende Nitroverbindung bildet, welche den Ausgangspunkt zur Bildung des sogenannten Anilins ausmacht. Mit dem Collektivnamen Benzin bezeichnet man dagegen jenes Gemenge leichter Kohlenwasserstoffe, welches durch fraktionirte Destillation von dem Benzol geschieden wird, zur Anilinbereitung sich nicht eignet und als Fleckwasser, als Surrogat des Terpentinöles etc., vielfach Anwendung findet.

stoff in grosser Menge enthält. Der Apparat, welchen der Verf. dazu verwandte, bestand aus einem 30 Fuss langen und 1/2 Zoll weiten enggewundenen Schlangenrohr von gezogenem Zinn, welches mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben war. Das Benzol. Wasser und Naphtalin verdichteten sich zu festen Massen in der Röhre, und nur dieses schwefelhaltige Oel gelangte in die Vorlage, die aus einer zweihalsigen Flasche bestand, welche ebenfalls mit einer Kältemischung umgeben war. Es war dem Verf. nicht möglich, auch nur eine Spur von Schwefelkohlenstoff in dem Gase nachzuweisen; eben so war das Gas durch Behandeln mit basisch essigsaurem Bleioxyd von allem Schwefelwasserstoff befreit worden. Um den Schwefel in dem durch Destillation des Benzols erhaltenen schwefelhaltigen Oele so wie in dem schweselhaltigen Produkt des Leuchtgases nachzuweisen. wendete der Verf. folgende Methode an: In einen Probecylinder, der vorher getrocknet war, wurde das wasserfreie Oel, welches zur Untersuchung angewandt werden sollte, gegeben (circa 2-3 Gramme), und nun ein Stückchen Kalium 1), welches reine, klare Schnittslächen hatte, von der Grösse einer halben Linse zugefügt, und alsdann einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Oeles nicht überstieg, 10 bis 15 Minuten lang ausgesetzt. Besitzt das Oel einen Schwefelgehalt, so bedecken sich die Flächen des Kaliums mit einer rothen, auch braunrothen Substanz, die zum grössten Theil aus Einfach-Schwefelkalium besteht; gleichzeitig nimmt man eine schwache Gasentwickelung wahr. Man giebt nun ein gleiches Volumen destillirtes Wasser in das Proberöhrchen, welches ohne alle Gefahr der Entzündung geschehen kann. Das Kalium oxydirt sich sofort auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, und es entwickelt sich Wasserstoffgas; das Schwefelkalium wird von dem zugegebenen Wasser gelöst. Taucht man nun einen Glasstab in eine verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium und rührt mit demselben das Gemisch um, so entsteht, wenn das Oel schwefelhaltig war, sofort eine prächtige purpurblaue Färbung. Das meiste im Handel vorkommende Benzol ist stets schwefelhaltig. Auch Natrium ist hierbei anwendbar. Verf. hat gefunden, dass viele leichte Schieferöle, einige Photogensorten u. dergl. schwefelhaltig sind und daher zu Leuchtstoffen sich nicht eignen.

#### Literatur.

Von ausführlichen Monographien oder selbstständigen Werken über Paraffin- und Solarölindustrie sind im Jahre 1863 erschienen:

Das Kalium war wol als schwefelfreies vorher erkannt worden?
 Red.

Wagner, Hand- und Lehrbuch der Technologie, Bd. V
 339-433; die Paraffin- und Solarölindustrie.

Vorstehende Monographie giebt allgemeine und geschichtliche Notizen über die Entdeckung des Paraffins und das Vorkommen desselben in der Natur, beschreibt ausführlich die Fabrikation des Paraffins, wobei unterschieden wird zwischen

- I. der Abscheidung des Paraffins (b) aus dem Ozokerit und dem Nest-gil, und
- II. der Darstellung des Paraffins d' der Braunkohle, durch trockne Destillation e) der bituminösen Schiefer, f) der Bogheadkohle.

Oleons angeführt.

Bei der Beschreibung der Verarbeitung des Theeres wird die Fabrikation des Solaröles, des Photogens, des Pyrogens und des Schmieröles ausführlich geschildert. Als Anhang ist die Fabrikation des Pinolins und

2) L. Unger, Die Verwerthung der Braunkohle als Feuerungsmaterial und durch die Theergewinnung, so wie die fabrikmässige Darstellung des Photogens, Solaröles und Paraffins, Weimar 1863 (Band 147 des neuen Schauplatzes der Künste und Gewerbe).

Vorliegendes Buch, von einem Fachmann verfasst, gehört zu den besten unter den in den letzten Jahren erschienen Bearbeitungen der an die Braunkohle und überhaupt die fossilen Brennstoffe sich anlehnenden Industrie. Die als Anhang beigefügte Beschreibung der Fabrikation der Theerfarben (aus dem Steinkohlentheer) ist, abgeschen davon, dass sie in einem Buche, das nur mit der Braunkohle sich beschäftigt, durchaus nicht am Platze ist, im höchsten Grade mangelhaft und zeigt, dass der Verf. sich hier auf einem ihm unbekannten Revier bewegt 1).

## Lampen.

Thibault und Grousteau<sup>2</sup>) beschreiben eine Verbesserung an Moderateurlampen. Die Lederkappe des Kolbens in den Moderateurlampen versagt zuweilen, namentlich nach längerem Nichtgebrauch der Lampe, den Dienst, indem sie nicht mehr dicht an die Wände des Oelbehälters anschliesst. Die Verf. befestigen zur Vermeidung dieses Uebelstandes unter dem Leder eine Blechscheibe mit konisch umgebogenem Rande. Diese Scheibe A, welche durch Fig. 108 im Vertikaldurchschnitt und im Grundriss durch Fig. 109 dargestellt ist, nöthigt das Leder C, sich fortwährend an die Wandung anzulegen, und gestattet demselben bei dem Aufziehen des Kolbens nur, sich in die Ausbuchtungen aa zu drücken und dadurch das Oel

<sup>1)</sup> Ueber O. Buchner, Die Mineralöle, Weimar 1864 siehe nächsten Jahresbericht.)

<sup>2)</sup> Thibault u. Gronsteau, Génie industriel, 1863 Août p. 69; Dingl. Journ. CLXX p. 179; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1637.

nach unten fliessen zu lassen. In dem Vertikaldurchschnitt der ganzen Lampe (Fig. 107) ist der Kolben als im Aufsteigen begriffen dargestellt und man sieht das Oel sich durch die Kanäle a drängen. Es

Fig. 107.

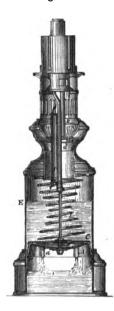


Fig. 108.



Fig. 109.



ist in dieser Abbildung der Deutlichkeit wegen unterhalb des Kolbens ein lufthaltiger Raum skizzirt, welcher in Wirklichkeit nicht besteht, da die sich dort ansammelnde Luft sofort durch die Röhre b hinauf Die Kapsel D, in welche das zur Füllung gepresst werden würde. bestimmte Oel gegossen wird, ist bei d in den Hals des unteren Theils E der Lampe eingeschraubt und besitzt an ihrem Umfange Durchbohrungen, welche das Oel durchströmen lassen, aber verhindern, dass Unreinigkeiten, wie Holzsplitter, Dochtabschnitzel u. s. f., in den unteren Raum fallen und die Wirksamkeit des Kolbens beeinträchtigen. Schwimmer, bestehend aus einer Linse von Kupferblech f, bewegt sich in der engen, an der Kapsel D angebrachten, beiderseitig offenen Röhre F; wenn der Oelbehälter E genügend mit Oel gefüllt ist, so wird dies dadurch angezeigt, dass sich der mit jenem Schwimmer durch eine Stange verbundene Deckel f' der genannten Röhre F in die Höhe hebt.

Reynaud<sup>1</sup>) stattet einen ausführlichen Bericht ab über die Anwendbarkeit des elektrischen Lichtes auf Leuchtthürmen. (In Folge dieses Berichtes an das Marineministerium Frankreichs ist der grosse Leuchtthurm auf Cap de la Hève bei Havre mit elektrischer Beleuchtung versehen worden.)

O. Buchner<sup>9</sup>) (in Giessen) hat mehrere Abhandlungen veröffentlicht über Solar- und Erdölbeleuchtung, namentlich über Erdöllampen. Wir begnügen uns, diese Arbeiten hier einfach anzudeuten, da inzwischen das (sehr zu empfehlende) Werk Buchner's (bei Voigt in Weimar) erschienen ist, aus welchem genannte Abhandlungen Auszüge waren.

Sicherheitslampen. L. Neusser 3) hat eine Sicherheitslampe mit Auslöscher construirt. Auf dem Oelbehälter befindet sich eine kleine excentrisch gestellte Büchse mit der Dochtöffnung. Mittelpunkte dieser kleinen Büchse ist ein Hebel angebracht, der an seinem einen Arme die Dochthülse, am anderen ein auf der Lampe schleifendes Bogenstück trägt, auf welchem eine nach aufwärts drückende Feder befestigt ist. Die Dochthülse hat auf der einen Seite einen Ausschnitt, damit sich in dieser Richtung der Docht leicht umlegen kann. Soll die Lampe benutzt werden, so wird der Hebel so gedreht, dass der Docht vor die Oeffnung der kleinen Büchse kommt, der Docht gerichtet, angezündet und der Cylinder, an dessen Gewindestück ein horizontaler Ring mit einer flachen radialen Verzahnung angebracht ist, aufgeschraubt, wobei die Zähne dieses Horizontalringes über die Feder des Hebels hingleiten und dieser in Ruhe Beim Abschrauben hingegen nehmen die Zähne mittelst der Feder den Hebel mit, der Docht legt sich in den Ausschnitt der Hülse, verschwindet in der Büchse und verlöscht.

In einer vorjährigen Sitzung des North of England Institute of Mining Engineers 4) berichtete der Präsident Nicholas Wood, dass Greenwell auf einer Grube den Gebrauch gefunden habe, die Drahtcylinder der Davy'schen Sicherheitslampen vor dem Gebrauche rothglühend zu machen, um dadurch Explosionen vorzubeugen, und dass er in Folge dessen selbst Versuche mit verschiedenen Lampen-

<sup>1)</sup> Reynaud, Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 496 bis 504.

<sup>2)</sup> O. Buchner, Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 345, 377 u. 385; Dingl. Journ. CLXIX p. 339; Polyt. Centralbl. 1863 p. 814.

<sup>3)</sup> L. Neusser, Oesterreich, Zeitschrist für Berg- und Hüttenwesen 1863 Nr. 46; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1864 p. 75; Polyt. Centralbl. 1864 p. 91.

<sup>4)</sup> Greenwell, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 248.

cylindern angestellt habe. Würden neue Cylinder, oder gebrauchte und sorgfältig durch Bürsten oder Lauge gereinigte Drahtcylinder in das Innere eines kurzen rothglühend gemachten Rohres gelegt, so zeigten sich Explosionen, muthmasslich in Folge der Entzündung von Oel, welches in die Poren des Metalles eingedrungen sei.

Man hat neuerdings verschiedene Versuche gemacht, von den Mineralölen in den Sicherheitslampen Gebrauch zu machen. Aber bis jetzt ist noch keines der vorgeschlagenen Mittel gelungen, weil sie sich nicht wesentlich von den gebräuchlichen Lampen unterschieden. So hat man auch den Oelbehälter in der Nähe des Schnabels beibehalten, und daher die fortwährende Gefahr; denn das Mineralöl verdampst schon bei einer niedrigen Temperatur. F. G. Cavenaile 1) in Brüssel hat nun seinerseits gesucht, die Anwendung dieser Oele gefahrlos zu machen, indem er die gewöhnlichen Grubenlampen ab-Diese Veränderung besteht einfach darin, dass er unter der Sohle einen Luftisolator anbringt, um den Oelbehälter vor Erwärmung zu schützen und jede Kapsel und jedes Glas unnöthig zu machen; der Docht bleibt wie er ist, und es ist ein doppelter Lichtschurer angebracht, um den verkohlten Theil des Dochtes wegzunehmen, indem man mit der Hälfte operirt. Was die übrige Einrichtung der Lampe betrifft, so ist weiter keine Abanderung nötbig.

# Gasbeleuchtung.

Zur Beantwortung der Frage, ob Steinkohlen, welche au 10,000 Theile 7 Theile Kochsalz enthalten, bei der Destillation in Gasfabriken chlorhaltige Produkte liefern können, mischte J. Reichmann<sup>2</sup>) 1,5 Pfd. Kochsalz in etwas Wasser gelöst mit 150 Pfd. Kohle (Pelton-main-Kohle) und destillirte nach dem Trocknen das Gemenge in einer Retorte. Von den gewonnenen 104 Pfd. Koks wurde der zehnte Theil mit Wasser ausgelaugt, wobei sich ergab, dass das Kochsalz sich unverändert in dem Koks wiederfand. (Die Sodafabrikation würde sehr vereinfacht sein, wenn Kochsalz beim Erhitzen mit Kohle sich zersetzte.)

N. H. Schilling 3) stellte eine umfassende Untersuchung über die Gaskohlen (Ausbeute an Gas, spec. Gewicht desselben, Leuchtkraft) an. Wir verweisen auf die Abhandlung.

<sup>1)</sup> Cavenaile, Polyt. Centralbl. 1864 p. 134.

<sup>2)</sup> J. Reichmann, Journ. für Gasbeleuchtung 1864 p. 9.

<sup>3)</sup> N. H. Schilling, Journ. für Gasbeleuchtung 1863 Nr. 4, 5, 6 u. 9.

The nius 1) theilt einige Versuche über die Bereitung von Torfgas mit. 1 Ctr. getrockneter Torf ergab circa 510 Kubikfuss Gas und 44—45 Pfd. Torfkohle.

W. Reissig<sup>2</sup>) suchte mit Hilfe eines neuen *Pyrometers*, hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Zersetzung des Holzes bei der Bereitung des Holzgases eingeleitet wird. Die Temperatur, welche das Retorteninnere zeigte, betrug 720—840° C.

Thompson und Hind 3) liessen sich ein einfaches Verfahren der Petroleumgasbereitung (für England) patentiren. aus diesem Oel durch Destillation über glühenden Eisenplatten oder Ziegelsteinen gewonnene Gas wird mit demienigen gemischt, welches durch Einwirkung von Wasserdampf auf Holzkohlen oder Kokes erhalten wird. Das Gasgemisch wird dann mit Salzsäure gewaschen und geht durch eine Reihe von Reinigungsgefässen, so dass es im Gasometer rein und vollkommen geruchfrei anlangt. Das Gas brennt nun mit einer ausserordentlich schönen Flamme und die Gestehungskosten sind sehr mässig. Der Zersetzungsapparat für das Petroleum ist eine eiserne, auf einem Roste liegende Retorte, an deren Deckel ein hohler, mit Kokes oder Holzkohlen gefüllter Cylinder befestigt wird. dem Zwischenraum zwischen diesem und der Retortenwand liegt eine schlangenförmig gewundene, den Cylinder umgebende Blechplatte. Durch den Retortendeckel gehen zwei Röhren hindurch, eine für das rohe Oel, die andere für Wasser bestimmt; erstere ist mit dem Schlangengange verbunden, welcher selbst in den oberen Theil des Cylinders mündet; letztere durchschneidet diesen Gang und mündet in den unteren Boden des Cylinders. Das Petroleum zersetzt sich, indem es durch die Schlange geht; das Wasser verdampst in der Röhre, trifft am unteren Ende des Cylinders die glühenden Kohlen und bildet hier Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd. Eine dritte Röhre führt die sämmtlichen Gase aus dem oberen Theil des Cylinders ab und leitet sie zu dem oben bezeichneten Reiniger. Alle diese Operationen sind leicht auszuführen; der Apparat selbst ist wohlfeil und leicht zu transportiren.

M. Zängerle<sup>4</sup>) veröffentlicht die Mittheilungen von König in Mannheim über die Fabrikation von Leuchtgas aus

<sup>1)</sup> Thenius, Dingl. Journ. CLXIX p. 370.

<sup>2)</sup> W. Reissig, Journ. für Gasbeleuchtung 1863 p. 289; Dingl. Journ. CLXXI p. 351; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1551.

<sup>3)</sup> Thompson und Hind, Annal. des mines 1862 II p. 121; Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 316; Dingl. Journ. CLXVIII p. 266; Polyt. Centralbl. 1863 p. 968; Chem. Centralbl. 1864 p. 32.

<sup>4)</sup> M. Zängerle, Bayer. Kunst- und Gewerbebl, 1863 p. 350.

Petroleum. Die Retorte wird mit Koks gefüllt und zum Rothglühen gebracht. Das Petroleum kommt tropfenweise in die glühende Retorte, eben so auch das Wasser. Die entstandenen Produkte werden dann durch die Condensation und Kalkreinigung geführt. Der theerige Niederschlag ist dabei sehr gering und besteht eigentlich nur aus einem bräunlichen Wasser; eben so ist der Kohlensäuregehalt des ungereinigten Gases sehr gering. 20 Liter = 32 Pfd. Petroleum geben nach dem beschriebenen Verfahren 1000 Kubikfuss Gas von dreifacher Leuchtkraft wie die des Steinkohlengases. In Betreff des Kostenpunktes stellt König folgende Berechnung auf: Der Centner Petroleum wird zur Zeit zu 16—17 Gulden verkauft. Die Auslagen betragen somit pro 1000 Kubikfuss Gas

für Petroleum 32 Pfd. à 10 Kr.	5	Gldn	. 20	Kr.
" Brennmaterial	1	77	12	
" Arbeitslohn	_	77	12	*
"Reinigung		77	6	77
" Unterhaltung der Retortenöfen,				
Apparate, Betriebsgeräthe etc.	_	,,	30	**
in Summa	7 (	Gldn	. 20	Kr.

König bemerkt hierzu, dass die Anlagekosten für Petroleumgas-Apparate bei gleicher Leistungsfähigkeit um ein Dritttheil geringer sind, wie für Steinkohlengas-Apparate. Wie sich aus obiger Berechnung ergiebt, steht der Verbrauch an Brennmaterial zur Gasproduktion in einem sehr ungünstigen Verhältnisse. Es wurde deshalb für Oelgasbereitung ein besonderer Ofen construirt, der den Oeldämpfen eine verhältnissmässig grössere Zersetzungsoberfläche darbieten soll, und es steht zu erwarten, dass er mit demselben noch günstigere Resultate erzielen wird. Schon durch die bis jetzt gewonnenen Resultate werden die Angaben von Thompson und Hind der Hauptsache nach bestätigt und es dürften die Vorzüge, welche mit der Anwendung des Petroleumgases verbunden sind, etwa folgende sein: a) Die Darstellung ist einfacher und müheloser wie die des Steinkohlengases, indem, sobald das Reservoir gefüllt und die Tropfvorrichtung gestellt ist, während der ganzen Destillationszeit an dem Ofen nichts zu thun ist, als das Feuer in gleicher Stärke zu erhalten. Retorten werden weniger angegriffen, weil die Hitze nicht so hoch sein darf wie bei Steinkohlen. c) Die Reinigung des Gases erfordert weniger Zeit und weniger Reinigungsmaterial. d) Bei gleicher Lichthelle kommt das Petroleumgas um mehr als die Hälfte billiger wie Steinkohlengas, und verbreitet beim Verbrennen bei Weitem nicht die unangenehme Hitze wie dieses. e) Die Bereitung des Petroleumgases ist auch in kleineren Quantitäten, für den Bedarf eines Hotels, einer Fabrik, ia. eines Privathauses, thunlich und lohnend, weil die Anlagekosten für die Apparate nicht bedeutend sind und die letzteren wenig Raum einnehmen.

P. Bolley 1) liess durch seine Praktikanten (die Herren F. Bolley. Schwarzenbach, Arndt und Traun) die Menge und Leuchtkraft des aus rohem Steinöl gewinnbaren Leuchtgases ermitteln. Die zu den Versuchen dienende Retorte war so construirt, dass das Steinöl in dünnem regulirbaren Strahl aus einem hohen engen Gefässe, das immer nahezu voll erhalten wurde, um den nöthigen Druck zu behalten, mittelst eines schmiedeeisernen, in dem oberen Theile der Retortenwölbung der ganzen Länge nach eingeführten Rohres, das von 2 zu 2 Zoll eine kleine Durchbohrung hatte, möglichst fein vertheilt eingeführt werden konnte. Die Oeltropfen fielen auf Backsteinstückchen, mit welchen die A formige Retorte bis zu 2 Zoll Höhe gefüllt war. Nachdem die Retorte und deren Füllung in Rothglühhitze versetzt waren, wurde von einer abgewogenen Menge Steinöl langsam zulaufen gelassen und die Destillation begon-Das Gas wurde durch mehrere Wasch- und Condensationsapparate, zum Theil Woulf'sche Flaschen, mit Kohlestücken, die mit Aetznatron zur Kohlensäureaufnahme befeuchtet waren, gefüllt, zum Theil Einrichtungen, dem Liebig'schen Kühlrohr entsprechend, bindurch in eine kleine Gasuhr und aus dieser in einen grossen Kochbrenner geleitet und verbrannt. In Versuchen, die über 4 Stunden fortgesetzt wurden, waren 2100 Grm. Steinöl gebraucht und daraus 66 Kubikfuss (engl.) Gas gewonnen worden. Das beträgt per Pfd. von 500 Grm. 15.7 Kubikfuss Gas. Bei anderen Versuchen wurden erhalten aus 750 Grm. 24,2 Kubikfuss Gas, also aus 1 Pfd. 16,1 Ku-Diese Resultate stimmen folglich mit wünschenswerther Genauigkeit zusammen und das Mittel wäre 15,9. Man darf also sagen, dass aus 1 Centner des pennsylvanischen Oeles 1590 engl. Kubikfuss Gas gewonnen werden können. Im grösseren Betrieb wird diese Zahl noch überstiegen werden können. Es zeigte sich bei den Gasbereitungsversuchen, dass keine Kohlensäure von dem Natron aufgenommen wurde, ein Resultat, das zwar erwartet werden konnte. da das Petroleum sich als sauerstofffrei erwies, indem Natriumstücke sich darin ganz gut erhielten.

Neben dem Gase wurden 170 Grm., das ist 8,1 Proc., Theer erhalten; ausserdem zeigten sich die Kohlenstücke in den Condensationsflaschen mit vielen kleinen weissen krystallinischen Theilchen von Naphtalin besetzt.

P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 100; Dingl. Journ. CLXIX p. 134; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1364; Journ. f. Gasbeleuchtung 1863 p. 339.

Es wurde das specifische Gewicht des gewonnenen Gases durch den von Schilling construirten Apparat mittelst Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit bestimmt. In den bei einer Temperatur<sup>1</sup>) von 14°C. ausgeführten Versuchen

brauchte die Luft
das gleiche Volum Holzgas
Petroleumgas
167 Sekunden,
138 "
136 "

letzteres Resultat als Mittel von 6 Versuchen.

Die Rechnung nach dem Satze ausgeführt, dass sich die Dichtigkeiten wie die Quadrate der Ausströmungszeiten verhalten, ergab für

atmosphärische Luft 1
Holzgas 0,683
Petroleumgas 0,663

Das letztere hat daher ein specifisches Gewicht, welches dasjenige des gewöhnlichen Steinkohlengases übersteigt. Bekanntlich hat das Holzgas seines nicht unbeträchtlichen Kohlenoxydgehaltes wegen ein höheres specifisches Gewicht; wenn daher die Bestimmung des letzteren häufig als annähernde Werthbestimmung gebraucht wird, so ist das im vorliegenden Falle nicht maassgebend.

Ferner wurde die Zusammensetzung des aus dem Petroleum gewonnenen Gases ermittelt. Es wurde gefunden

	I	II	Ш
Schwere Kohlenwasserstoffe	31,6	31,5	33,4
Leichter Kohlenwasserstoff	45,7	42,9	40,0
Wasserstoff	32,7	25,6	26,6
	100,0	100,0	100,0

Es geht aus dieser Untersuchung aufs Unzweideutigste hervor, dass das Petroleumgas wegen seines sehr hohen Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen ein für Beleuchtungszwecke ganz vorzügliches sein müsse.

Die Leuchtkraft des Petroleumgases wurde bei stündlichem Consum von 6 Kubikfuss = 36 bis 38 der Stearinkerzen gefunden, von welchen stündlich 9,3 Grm. Material verzehrt wird. Dies beträgt auf 4 Kubikfuss 24 bis 25,3 Stearinkerzen, die stündlich 11,34 Grm. verzehrten. Auch diese Resultate stimmen nahe genug. Es möchte jedoch nicht von hinlänglich praktischem Werthe sein, aus diesen Ergebnissen direkt zu berechnen, wie sich die Beleuchtungskosten bei gleicher Lichtstärke mit Stearinsäurekerzen und Petroleumgas zu einander verhalten; dagegen gewährt wol nachfolgende Betrachtung einen richtigen Einblick in den Werth des Petroleumgases.

Gewöhnliches Steinkohlengas hat bei 4 Kubikfuss stündlichem

<sup>1)</sup> Siehe Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, München 1860 p. 35.

Wagner, Jahresber. IX.

Konsum, mit dem Flachbrenner verbrannt, jedenfalls nur eine Leuchtkraft von etwa 12 Stearinkerzen, die durchschnittlich 10 Grm. per Stunde verbrennen, und es ist gewiss eine ganz und gar zu rechtfertigende Annahme, dass das Petroleumgas die doppelte Leuchtkraft von der gewöhnlichen des Steinkohlengases habe. Hat man ja die Leuchtkraft des Schieferölgases als dreifach grösser als die des gewöhnlichen Steinkohlengases angenommen. Zu viel ist damit jedenfalls nicht gesagt, wol eher zu wenig, und zwar deshalb, weil bei den vorliegenden Versuchen lange nicht genug ausprobirt ist, welches die günstigsten Bedingungen, Druck, Brennerweite zu seiner Verbrennung sind, und es sich gewiss weit besser einstellen wird, sobald diese einmal gefunden sein werden. Wenn die Verf. andererseits oben fanden, dass sich 1590 Kubikfuss englisch Leuchtgas aus 1 Centner rohem pennsylvanischen Petroleum herstellen lasse, und zugleich annahmen, dass (was gewiss hinlänglich hoch gegriffen ist) 1 Centner Steinkohlen 500 Kubikfuss engl. gereinigtes Leuchtgas liefere, so hatten die Verf. mehr als die dreifache Ausbeute, genau 3,18 mal so viel Gas aus dem Petroleum als aus der Steinkohle, und zwar ein Gas von doppelter Leuchtkraft, also 6,36 mal so grosse Lichtmenge. Es ware daher nach dieser vielleicht eher etwas zu Ungunsten des Petroleums ausgeführten Rechnung 1 Centner dieses letzteren das technische Aequivalent für 6.36 Centner Gaskohle. Besser aber gestaltet sich die Calkulation ganz gewiss dadurch. dass die Leuchtkraft des Petroleumgases eher etwas grösser angenommen werden kann, dass dagegen die Ausbeute an gereinigtem Gas aus Steinkohle sich geringer ergeben wird, und vor Allem ist zu beachten, dass die Apparate zur Hervorbringung gleicher Lichtmengen bei Anwendung von Petroleum weit compendiöser können hergestellt werden; die Gasretorte, die Condensatoren und vor Allem die Gashalter und Leitungsröhren lassen sich in beträchtlich kleineren Dimensionen machen. Reiniger fallen ganz weg, es ergeben sich also bedeutend geringere Anlagekosten. Der Betrieb wird Jedem dadurch erleichtert, dass kein Reinigungsmaterial zu beschaffen und in Anwendung zu bringen ist. Es ist endlich noch anzuführen, dass die zulässige Verminderung der zur Zersetzung nöthigen Hitze nicht gering anzuschlagen ist, so dass sie der Kostenreduktion, die bei Steinkohlengasfabrikation aus der Kokesgewinnung erwächst, bei einer Calkulation, wenn auch mit viel minder bedeutender Ziffer, gegenüber gestellt werden kann. Es scheint darnach im Ganzen, dass das Petroleum für kleine Privatanstalten, angenommen es sei einmal zu stetigeren Preisverhältnissen gelangt und die Zufuhr sicher und massenhaft genug, ein der Beachtung werthes Vergasungsmaterial sei. Eine Frage von grosser Wichtigkeit bliebe noch zu untersuchen: Ob nicht eine Mengung dieses, seines grossen Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen wegen leicht russenden Gases mit sogenanntem Wassergas (Wasserdampf durch glühende Kohlen zersetzt) grössere Vortheile brächte (wie es seit der Publikation vorstehender Arbeit durch den Apparat von Thompson und Hind — vergl. Seite 702 — in der That geschehen ist. D. Red.).

Schiele 1) macht über das Petroleumgas folgende Bemerkungen: Selbstverständlich ist das Material sehr leicht zersetzbar, und man sollte eigentlich ausgezeichnete Resultate zu erwarten haben. Der Verf. hat gefunden, dass allerdings viel und gutes Gas daraus zu Die Resultate genau festzustellen, vermochte er nicht, erhalten ist. da der Apparat bei der Arbeit verschiedene Störungen erlitt. liegen im Petroleum selbst, und gerade das machte den Verf. auf die Schwierigkeit aufmerksam, die bei der Verwendung des Petroleums Er nahm genau dieselbe Retorte wie zur Oelgasfabrikation. steckte einen Einlauf in die Retorte ein und sorgte dafür, dass das Petroleum auf die heisseste Seite der Retorte auffiel; der Strom wurde in die Retorte je nach Entwickelung der Gase geleitet, da man letztere Eine andere Reinigung als gewöhnlich ist nicht beobachten konnte. nöthig, denn ausser der Kohlensäure, die sich entwickelt, ist Nichts aus dem Gase zu entfernen. Die Schwierigkeit, die sich dem Verf. gezeigt hat, war die, dass ein Material, welches im flüssigen Zustande zur Zersetzung in die Retorte gebracht wird, nothwendig vorher einen gewissen Hitzegrad haben muss, um gleich zersetzt zu werden, wenn es in die Retorte tritt, und um die Retorte nicht zu sehr abzukühlen, wenn es in dieselbe läuft. Bei der Harzgasfabrikation und bei der Oelgasfabrikation wurde die Erhitzung bis nahe zum Siedepunkte des Materials getrieben, der bei Oel auf etwa 2700 lag und bei Harz über 100, vielleicht 1200 gelegen ist. Beim Petroleum und gerade beim rohen Petroleum war es nicht möglich, die Erwärmung über 400 hinaus zu treiben. Sobald 400 erreicht waren, fing es an zu schäumen, die leichteren Gase (vielmehr die Dämpfe des bei 300 siedenden Amylwasserstoffs d. Red.) entwickelten sich mit ausserordentlicher Heftigkeit; es brauste auf - woran übrigens der Wassergehalt Schuld gewesen sein mochte -, lief über, und im Momente, wo es auf die Retorte kam, stand die ganze Masse in Flammen. Wenn also das Material schon bei geringer Erwärmung in Flammen aufgeht, wenn es nur in der Nähe des Ofens erwärmt wird - man kann diese Erwärmung auch mit Dampf bewirken - so ist nicht wol denkbar, dass sie sich zur Verwendung im Grossen eigne, ohne die allergrösste Vorsicht. Die Vorsichtsmaassregeln würden etwa darin bestehen, dass man die

<sup>1)</sup> Schiele, Nach dem Journal für Gasbeleuchtung durch Polyt. Centralbl. 1863 p. 1511.

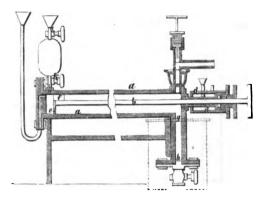
Erwärmung des Oels entfernt von den Retorten vornimmt, also fern von den Retortenöfen einen Dampfkessel aufstellte, durch Dampf das Petroleum in einem geschlossenen Gefäss erwärmte und aus diesem durch Druck in eine Retorte brächte. Wenn das geschähe, würde das Petroleum in keiner Weise im Stande sein, sich zu entzünden. die Retorte gehörig construirt und die ganze Vorrichtung gehörig betrieben wird, unterliegt es keinem Zweifel, dass das Petroleum zur Gasfabrikation mit grossem Vortheil gebraucht werden kann. die Schwierigkeiten aber nicht nur in der technischen Behandlung liegen, sondern dass sie auch in anderer Richtung noch vorhanden sind, ist gewiss, und in letzterer Beziehung ist namentlich zu bemerken, dass die Feuerversicherungsgesellschaften das Petroleum gar nicht mehr versichern wollen, dass sie namentlich solche Gebäude, worin Petroleum verarbeitet wird, gar nicht mehr dulden wollen, d. h. dass sie bei der Regierung beständig Anträge stellen, damit sie die Petroleumvorräthe ganz verbieten oder doch wenigstens an Orte verlegen lassen möchte, die so weit entfernt sind, dass beim Eintritt eines Brandes in der Nachbarschaft Nichts beschädigt werden kann. Gasfabriken, die Petroleum verarbeiten würden, müssten in ungeheure Entfernung von den Städten verlegt werden und ganz ausserordentliche Vorsichtsmaassregeln treffen, d. h. es würden so viele Schwierigkeiten mit der Anlage solcher Anstalten verknüpft sein, dass sich kein Mensch dazu hergeben wird, eine derartige Anstalt anzulegen. Das ist es, was der Verf. aus dem Verfolg der mit dem Petroleum zusammenhängenden Verhandlungen als sein persönliches Urtheil festgestellt hat. Der Verf. will nicht sagen, dass er vollkommen im Recht ist, weil nämlich seine Versuche in zu geringem Maassstab gemacht worden sind, als dass er ein ganz klares und bestimmtes Urtheil abgeben könnte. Zur Verbesserung des Gases wird es wol dienen; ob es aber auch zur Darstellung schwerer Gase gebraucht werden kann, möchte der Verf. bezweifeln. Bis jetzt hat man an dem englischen Boghead ein viel angenehmeres und besseres Material. Wie die Preise des Petroleums im Augenblick stehen, dürfte es vielleicht zweckentsprechender sein, Versuche im grossen Maassstabe in der Richtung, wie der Verf. sie angedeutet hat, anzustellen.

Gurney<sup>1</sup>) liess sich eine neue Einrichtung einer Gasretorte (für England) patentiren. Fig. 110 (S. 709) zeigt diese Retorte im Durchschnitt; sie besteht aus Eisen, Graphit oder sonst einem die Hitze aushaltenden Material. In ihrer Mitte liegt eine Stahlstange b, welche durch die mit Wasserröhren d,d versehene Stopfbüchse c hin-

<sup>1)</sup> Gurney, London Journ. of arts, 1863 Febr. p. 92; Dingl. Journ. CLXVIII p. 385.

durchgeht. An dem Ende dieser Stange ist eine halbkreisförmige Stahlplatte e angeschweisst, welche einen Haken oder Kratzer vom



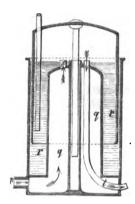


halben Querschnitt der Retorte a,a bildet. Längs eines Theiles der Stange ist eine flossenartige Platte f, senkrecht aufstehend, befestigt. Dieser Theil des Apparates dient zum Umrühren des Retorteninhaltes und zum Herausnehmen der Rückstände, welche durch q in die untere Kammer h fallen, die durch einen Hahn verschlossen ist, so dass das Umrühren und Herausnehmen auch während des Ganges der Destilla-Das Rohmaterial wird in der Regel am hintern, tion geschehen kann. der Stopfbüchse entgegengesetzten Ende der Retorte in diese gebracht. Ist es flüssig, so dient hierzu ein gewöhnlicher Heber oder die Druckflasche i; ist es aber im festen Zustande, so bringt man es zuerst in ein aufrechtstehendes luftdichtes Gefäss mit zwei Hähnen, einen oben und einen unten. Dieses Füll- oder Speisegefäss ist mit der Retorte durch den unteren Hahn k verbunden, und wird mittelst dieses und des oberen Hahnes l und des zugehörigen Trichters abwechselnd gefüllt und in die Retorte entleert. Nach der Vergasung wird der Rückstand durch g entleert, neues Material eingefüllt u. s. f.

Das entwickelte Gas geht zuerst durch ein Rohr m, welches bei n von Wasser umgeben ist, damit das condensirbare Oel in die Retorte zurückfällt; hierauf kann man das Gas nach einem gewöhnlichen Gasometer oder anderen Behälter leiten; der Erfinder zieht es jedoch vor, den Apparat Fig. 111 (S. 710) anzuwenden, welcher zur weiteren Condensation und zur weiteren Regulirung der Gaserzeugung dient. Das Gas tritt bei p in das innere Gefäss q,q, welches von kaltem Wasser umgeben und bedeckt ist, das sich in dem äusseren Gefässe r be-

findet und die Condensation bewirkt. Aus q tritt das Gas durch die über das Wasser hervorragende Röhre s in eine Glocke, ähnlich einem

Fig. 111.



gewöhnlichen Gasometer. Der Abzug des Gases geschieht durch t. Das Steigen und Fallen der Glocke regulirt die Gasmenge, indem dadurch mittelst eines Hebelsystems der Hahn des Oel-Zuflussgefässes gestellt wird. Je mehr Gas verbraucht wird, desto weiter wird dieser Hahn geöffnet und umgekehrt, so dass ohne eigentlichen Gasometer doch eine vollkommene Regulirung des Gaszuflusses für die Brenner stattfindet. - In dem von der Retorte abführenden Rohr m bildet sich von Zeit zu Zeit ein kohliger Absatz. Um diesen zu entfernen, bedient man sich einer Stange mit Stopfbüchse. Kratzer und Flosse, ähnlich der bei der Retorte angewandten. Bei manchen Oelen ist es auch räthlich, behufs besserer

Condensation das Gas zwischen Retorte und Regulator noch durch eine in Wasser stehende Schlange gehen zu lassen.

Geith<sup>1</sup>) macht ausführliche Mittheilungen über die Fabrikation der thönernen Gasretorten, Schnuhr<sup>2</sup>) über glasirte thönerne Retorten.

F. J. Evans<sup>3</sup>) construirte einen Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas. Im Wesentlichen besteht derselbe in einer vertikal stehenden grossen Retorte A (Fig. 112 u. 113 S. 711) aus Thon oder Gusseisen mit Thonüberkleidung mit ovalem Querschnitt. Die durch einen Deckel luftdicht verschliessbare Oeffnung a dient zum Einfüllen der Kohlen, während die Röhre b die Destillationsprodukte fortleitet. Der untere Theil der Retorte ist geneigt und wird durch die Thüre c verschlossen; d ist ein kleiner Krahn zur leichteren Handhabung dieser Thüre. Die Feuerluft wird aus dem Feuerraum D des Ofens in einer Spirale E um die Retorte herum geleitet und schliesslich in die Esse geführt. Durch die Oeffnungen e,e kann dieser Kanal gereinigt und zugleich die Temperatur der Retorte beobachtet werden. Um die Destillation in Gang zu setzen, heizt man zunächst die Retorte

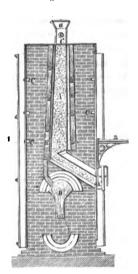
<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 262; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1144.

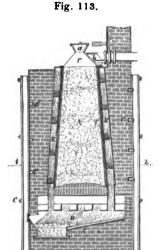
<sup>2)</sup> Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 268; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1151.

<sup>3)</sup> F. J. Evans, Technologiste, 1862, Oct. p. 24; Polyt. Centralbl. 1863 p. 112; Journal für Gasbeleuchtung 1862 p. 353.

genügend vor, füllt hierauf den unteren schrägen Theil derselben mit Kokes und den übrigen Raum mit Kohlen an; ist die Destillation be-

Fig. 112.





endet, so öffnet man die Thür c und lässt die Kokes aus dem Ofen herausfallen. Um hierbei Verstopfungen zu vermeiden, sind die Retortenwände nicht genau senkrecht gestellt, sondern schwach geneigt (kegelförmig). Man kann dann entweder sogleich die Operation mit dem Einfüllen der Kokesschicht und der Kohlen wieder beginnen oder zuvor noch die Hitze der in der Retorte enthaltenen Kokes zur Zersetzung von Wasserdämpfen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, Theer etc. benutzen.

T. L. Phipson 1) macht Mittheilung über die Zusammensetzung der Gasreinigungsmittel. Bei der Destillation der Steinkohle entwickelt sich Cyan (aus 1 Tonne Newcastlekohle eine Quantität, die 5—8 Pfd. Berlinerblau entspricht) 2); da zugleich Schwefelwasserstoff gebildet wird, so enthalten die Rückstände aus den

<sup>1)</sup> T. L. Phipson, Bullet. de la société d'encouragement, 1863 Nov. p. 379; Répert. de chimie appl. 1863 p. 172; Dingl. Journ. CLXX p. 181; Polyt. Centralbl. 1864 p. 137.

<sup>2)</sup> Vergl. Jahresbericht 1855 p. 90 u. 1860 p. 598.

Reinigungsapparaten auch Schwefelcyanverbindungen, zuweilen in ziemlicher Menge. Nebenbei treten oft grosse Quantitäten von freiem Schwefel auf, welche die Benutzung dieses Produkts zur Schwefelsäurefabrikation erlauben 1). Sind die Rückstände längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so enthalten sie freien Schwefel in grosser Menge, Eisenoxyd, kohlensauren Kalk, einige in Alkohol lösliche Kohlenwasserstoffe, grunes und blaues Eisencyanürcyanid, Schwefelcyancalcium, Schwefelcyanammonium, Salmiak, Gyps, Ferrocyanwasserstoffsäure (von welcher die saure Reaktion der Rückstände herrührt) und endlich Wasser. Einige dieser Verbindungen kommen zwar nur in sehr kleinen, aber doch immer in deutlich erkennbaren Mengen vor. Eine annähernde Analyse ergab dem Verf. folgendes Resultat:

Wasser	14,0
Schwefel	60,0
Organische Materien, in Alkohol unlöslich	3,0
Organische Materien, in Alkohol löslich	•
(Schwefelcyancalcium, Salmiak, Kohlen-	
wasserstoffe u. s. f.)	1,5
Sand und Thon	8,0
Kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd u. s. w.	13,5
	100,0

Durch Behandlung mit heissem Wasser isolirt man die Schwefelcyanüre des Calciums und Ammoniums, den Gyps und die Ferrocyanwasserstoffsäure; die Lösung wird durch Eisenoxydsalze roth gefärbt. Salzsäure löst einen grossen Theil der Masse zu einer durch Schwefelcyaneisen dunkelroth gefärbten Flüssigkeit. Mit Alkohol gewinnt man hauptsächlich das Schwefelcyancalcium, Schwefelcyanammonium, Chlorammonium, eine kleine Quantität Kohlenwasserstoffe und die Ferrocyanwasserstoffsäure. · Verdampft man die wässerige Lösung nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali zur Trockne und löst den Rückstand in Alkohol, so erhält man die Ferrocyanwasserstoffsäure als Ferrocyankalium neben Salmiak und den Schwefelcyanüren vom Calcium und Ammonium; verdampst man nochmals mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali, so zieht Alkohol hauptsächlich Schwefelcyan-Benutzt man anstatt des kohlensauren Kalis kohlensaures Ammon, so enthält die Lösung nur Schwefelcyanammonium und Salmiak und kann zu den photographischen Operationen benutzt werden. Die grüne Verbindung, welche sich in den Rückständen beim Aussetzen an die atmosphärische Lust bildet, ist das von Pelouze entdeckte, dem Magneteisenstein entsprechende Cyanürcyanid des Eisens, FeCy + Fe<sub>2</sub>Cy<sub>2</sub>; bei längerer Berührung mit der Luft geht die grüne Farbe in die blaue über.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1863 p. 206.

Laming 1) schlägt, in der Absicht, dem Condensationswasser der Gasfabriken 2) eine zweckmässige Anwendung zu verschaffen, eine neue Methode der Sodafabrikation vor. Zu dem Ende wird die poröse Masse, die beim Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kokspulver erhalten wird, mit concentrirtem Gaswasser (welches kohlensaures Ammoniak enthält) befeuchtet und in einer Retorte bei 150° bis zur Trockne erhitzt; Ammonsulfhydrat verflüchtigt sich und aus dem Rückstande in der Retorte wird kohlensaures Natron (frei von Schwefelnatrium und anderen Verunreinigungen) ausgezogen. Das Ammonsulfhydrat wird wieder in kohlensaures Ammoniak übergeführt, indem man es zuerst durch eine poröse Masse, welche Eisenoxyd enthält, leitet, wodurch es entschwefelt wird, und dann mit Kohlensäuregas zusammenbringt 3).

Wie Seite 206 dieses Jahresberichts angegeben, ist die Anwendung des bei der Reinigung des Leuchtgases abfallenden Schwefels zur Schwefelsäurefabrikation ein neues und interessantes Daran schliesst sich eine Mittheilung des Gasdirektors Faktum. Cleland 4) in Liverpool, nach welcher derselbe die Kosten seiner Gasreinigung mit natürlichem Eisenoxyd in Folge der Wiedergewinnung des Schwefels und Ammoniaks aus der abgenutzten Masse auf Null reducirt hat. Er erhitzt das abgenutzte Material in einer eisernen geschlossenen Retorte auf etwa 6000 C. Ein Theil des Schwefels verbindet sich chemisch mit dem Eisen, der übrige geht als roher Wenn die Entwickelung des Schwefels aufgehört hat, Schwefel über. wird das Material aus der Retorte gezogen, mit Wasser abgekühlt und angefeuchtet, und in diesem feuchten Zustande der Luft ausgesetzt. Die Oxydation geht rasch vor sich, und es entsteht Selbstentzündung, wenn die Masse nicht umgestochen und nass gehalten wird. In wenig Wochen bekommt man schwefelsaures Eisenoxyd, welches 30 bis 40 Proc. Schwefelsäure enthält. Das Salz wird zersetzt, indem man Dampf von Ammoniakwasser durch dasselbe hindurch leitet, und man erhält einerseits schwefelsaures Ammoniak und andererseits eine Mischung von Eisenverbindungen, welche sich rasch in Eisenoxyd verwandeln. Das Ammoniaksalz wird durch Auslaugen und Krystallisiren in eine verkäufliche Form gebracht, das Eisenmaterial ist nach

2) Jahresbericht 1861 p. 204.

<sup>1)</sup> Laming, Clegg, Traité du gaz d'éclairage, Paris 1860 p. 296.

<sup>3)</sup> Wenn Laming's Verfahren in der That im Grossen sich bewährt, so liesse sich das Ammonsulfhydrat zur Fabrikation des Blutlaugensalzes nach dem Verfahren von Gélis (Jahresbericht 1862 p. 283 u. 1863 p. 320) am besten verwerthen.

<sup>4)</sup> Cleland, Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 385; Dingl. Journ. CLXX p. 447; Polyt. Centralbl. 1864 p. 348.

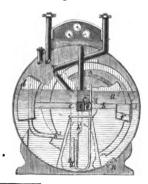
der Oxydation wieder zur Gasreinigung zu gebrauchen. Cleland bestätigt, dass er bereits gegen 100 Tonnen Schwefel auf diese Weise gewonnen habe.

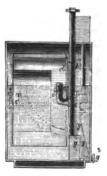
- C. Schorlemmer<sup>1</sup>) stellte einige Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer dar. Der Theer war aus Cannelkohle, theils auch aus Lancashirekohle dargestellt. In den flüssigen Produkten fanden sich neben Benzol und dessen Homologen folgende Hydrüre der Alkoholradikale: Amylwasserstoff, Caproylwasserstoff, Oenanthylwasserstoff, Caprylwasserstoff.
- J. Lemaire<sup>2</sup>) hat eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht über die Carbolsäure und deren Anwendungen (als Antisepticum zur Verhinderung der Fäulniss bei Leichnamen vor ihrer Beerdigung, zum Einbalsamiren, in den Wasenmeistereien (!), in den Gerbereien, Pergamentfabriken, in den Darmsaitenfabriken, Leimfabriken, bei dem Auslassen des Talges, der Fabrikation der Thierkohle, der Conservation von Harn<sup>3</sup>); ferner als Desinfektionsmittel der Abtritte, der Schlachthäuser, Ställe, Tauben- und Vogelhäuser, des Düngers, zur Zerstörung von Miasmen etc.).

Krunschröder<sup>4</sup>) hat Clegg's Gasuhr der Art verbessert, dass die Angaben derselben von etwaigen Veränderungen im Wasserstande, sei es in Folge von Wasserzusatz oder von Verdunstung, unabhängig sind. Fig. 114 ist eine Vorderansicht des verbesserten Messapparates, Fig. 115 ein Querdurchschnitt desselben. Der Appa-

Fig. 114.

Fig. 115.





<sup>1)</sup> C. Schorlemmer, Zeitschrift f. Chemie u. Pharm. 1862 p. 659; Annal. der Chemie u. Pharm. CXXV p. 103; Bullet. de la société chim. 1863 p. 497; Chem. Centralbl. 1863 p. 286.

<sup>2)</sup> J. Lèmaire, Moniteur scientif. 1863 p. 378, 412 u. 457.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1863 p. 575.

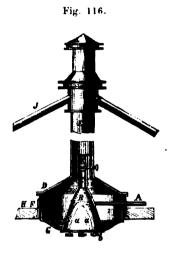
<sup>4)</sup> Krunschröder, Mechanic's Magazine 1862, Oct. p. 277; Dingl. Journ. CLXIX p. 178; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1281.

rat besteht wesentlich aus einer Trommel, die um ein Luftgefäss angebracht ist, welche das Steigen und Sinken je nach dem Niveau des Wassers erlaubt. Die Folgen der Reibung auf dem Lager sind folglich umgangen. Der Messapparat kann solid construirt werden; ist derselbe einmal regulirt, so behält er seine Genauigkeit bei jeder Aenderung im Wasserstand oder im Druck. Der hohle Mitteltheil der Trommel ist hinten geschlossen, vorn hat er einen in der Mitte Diese Oeffnung liegt aber unterhalb des Wasdurchbohrten Deckel. serspiegels, so dass der Mitteltheil der Trommel gasdicht verschlossen In dem Mitteltheil befindet sich ein hohler Schwimmer, zwischen welchem und dem Vordertheil der Trommel ein Raum bleibt, in den das Gas durch eine Abzweigung des Gasrohres geleitet wird, welche in die Oeffnung in der Mitte des Vordertheils der Trommel gesteckt Die Achse a der Trommel ist in der Mitte des Hintertheils der Trommel a1 und andererseits in der Mitte des Vordertheils a2 des Schwimmers befestigt. Auf diese Weise dreht sich die Messtrommel Die Vorderseite der Trommel a3 ist, wie oben erum ihre Achse a. wähnt, überall geschlossen mit Ausnahme der Mittelöffnung a4, welche sich stets unter dem Wasserstande in und ausserhalb der Trommel befindet. Das hintere Ende der Achse a der Messtrommel liegt in einem Lager oder Loch in dem Rahmen b, welcher in festen Achsen oder Hälsen c,c sich bewegt, von denen einer am hinteren Ende der Uhr, der andere nahe an dem Vordertheil oberhalb des gleich zu beschreibenden Ablaufgefässes angebracht ist. Der Rahmen b wirkt so als Hebelrahmen, indem die Achse a der Trommel von demselben an der einen Seite seiner Achsen getragen wird, während an der anderen Seite dieser Achsen der Rahmen an ein umgekehrtes, als Regulator wirkendes Gefäss d befestigt ist. Dieses Regulatorgefäss ist unten Das Vorderende der offen, aber an den Seiten und oben geschlossen. Achse a der Trommel geht durch einen Schlitz in den Hebelrahmen b, daher dieses Ende, während der Rahmen b sich auf seinen Achsen bewegt, sich zeitweise in einer grösseren und zeitweise in einer kleineren Entfernung von der Bewegungsachse des Rahmens zu befinden vermag; aber die Achse a der Trommel wird jederzeit in ihrer richtigen Stellung erhalten mittelst eines vertikalen Schlitzes in der Platte oder dem Rahmen e oberhalb des Ueberlaufgefässes, welches an der Vorderseite der Uhr angebracht ist; f ist ein Gewicht, welches am Rahmen b verschoben und beliebig befestigt werden kann, um den richtigen Gang des Regulirgefässes und der Messtrommel zu adjusti-Das in Fig. 115 dargestellte Wasserniveau ist das der horizontalen Stellung des Rahmens b entsprechende. Es kann bald höher, bald niedriger, niemals aber so niedrig sein, dass es bis unter den oberen Rand der Oeffnung a4 an der Vorderseite der Messtrommel

sinkt, sonst würde das Gas durch jene Oeffnung in das Gehäuse geq ist das Ueberlaufgefäss an der Vorderseite der Uhr: dasselbe ist durch eine Scheidewand g1 (Fig. 115) getheilt, so dass immer in einem Theil des Gefässes das Wasser bis oben an die Wand q<sup>1</sup> stehen muss, daher das untere offene Ende des Gaszuleitungsrohres h stets vom Wasser geschlossen bleibt und folglich kein Gas darans in das Gefäss o gelangen kann. Etwa die Scheidewand q1 überfliessendes Wasser kann durch das Abzugsrohr q2 abziehen. Das Gasrohr h tritt von oben in die Uhr, ist an der Vorderseite derselben gebogen und reicht fast bis zum Boden des Ueberlaufgefässes a hinunter. hat zwei Arme h1 und h2; der erstere h1 geht seitwärts, bis er unter die Vorderseite des umgekehrten oder Regulator-Gefässes gelangt, dann steigt das Rohr schräg in die Höhe, bis es über den höchsten Wasserstand im hinteren Theil des umgekehrten Gefässes kommt, lässt aber dabei einen Zwischenraum zwischen dem oberen Ende von k1 und der inneren Oberfläche dieses Gefässes, so dass letzteres im Wasser frei steigen und sinken kann, ohne das Röhrenende da zu berühren, wo dieses im Gefässe über das Wasser hervorragt. Es ist hiernach klar, dass das Regulirgefäss stets mit Gas über dem Wasserstand des Gasmessers gefüllt ist und dass sein Steigen die Achse a der Messtrommel hinabzudrücken strebt; die Wirkung dieses Bestrebens wird durch die Stellung des oben erwähnten Gewichtes an dem Rahmen b Dadurch, dass das Zweigrohr hi von vorn nach hinten im Regulirgefäss geneigt ist, wird verhindert, dass Gas aus der Uhr durch Rückwärtsneigen derselben genommen werden kann, da hierdurch das Wasser darin in dem Rohre h1 hinabsliessen müsste. wird in den Apparat durch das Rohr i eingeführt, welches eben so wie das Gasrohr und das Ableitungsrohr an dessen Vorderseite befindlich An dem oberen Theile des Regulators d ist eine biegsame Klappe angebracht, welche bei ihrer Berührung mit dem inneren Ende der Abführungeröhre den Austritt des Gases aus der Uhr verschliesst. Das Gas geht aus dem Einströmungsrohr zur Messtrommel durch das Zweigrohr h2, welches an der Vorderseite der Trommel durch die Oeffnung a4 eintritt und bis zum höchsten passenden Wasserstand der Gasuhr hinaufreicht, nämlich etwas weniger hoch über das Wasser als das Rohr hi, welches noch ein wenig über den höchsten Wasserstand hinaufreicht. Das Wasser in der Uhr kann nicht über die Mündung des Rohres h<sup>2</sup> steigen, da es sonst durch dasselbe in das Ueberlaufgefäss hinabfliessen würde. k ist eine endlose Schraube an dem Vorderende der Trommelachse, welche in das Getriebe l an der Achse m eingreift, mit deren Hülfe die Umdrehungen der Trommel auf gewöhnliche Weise gezählt werden. Das Wasser aus der Uhr kann durch a abgelassen werden.

C. Böhm<sup>1</sup>) berichtet über den von King erfundenen und in neuerer Zeit vielfach (namentlich von W. Strode) verbesserten Sonnen brenner (sun burner), der eine gleichmässige, helle, das Auge in keiner Weise belästigende Beleuchtung giebt, welche frei ist von der sonst unangenehmen Erwärmung durch die Gasflammen. Ausserdem dient der Apparat zugleich zur Ventilation. Die Anordnung desselben ergiebt sich aus der Zeichnung (Fig. 116). Das über der

Decke angebrachte Gasrohr A ist an der betreffenden Stelle senkrecht abgebogen und vereinigt sich hier in etwa sieben gleichfalls senkrecht hängende dünne Gasröhren a.a. an deren Ende horizontal befestigte runde und flache Kapseln sich befinden, welche zur Aufnahme von 5-9 horizontal gestellten Fischschwanzbrennern bb bestimmt sind. Diese Brenner sind von einem Conus B umgeben, welcher sich oben in eine einige Fuss lange Röhre C fortsetzt. Diese Röhre nimmt die Verbrennungsprodukte auf und ist mit einer Klappe c versehen, um die Luftströmung zu reguliren und so die grösste Lichtintensität zu geben. Der zur Beleuchtung dienende Theil des Appa-



rates ist von einem weiten Blechcylinder D umgeben, welcher in entsprechender Entfernung über dem Conus in ein bis über das Dach reichendes Rohr übergeht. Die untere Oeffnung desselben ist bis zum Conus hin durch eine durchbrochene Platte g von angemessener Form verkleidet. Eine zweite, jedoch nur bis zur Verengung des grossen Cylinders emporragende Hülle F umgiebt den Apparat, welcher am Plafond befestigt und dekorirt wird. J in der Zeichnung stellt das Dach vor, falls der Apparat durch einen Bodenraum führen sollte. Solche Sonnenbrenner finden sich bereits in vielen Clubhäusern Londons, namentlich zur Beleuchtung der mächtigen Vestibule im Gebrauche und eignen sich für solche Räume ganz vorzüglich.

<sup>1)</sup> C. Böhm, Dingl. Journ. CLXVIII p. 24; Polyt. Centralbl. 1863 p. 672. (Amtl. Bericht über die Londoner Ausstellung; Berlin 1863; Bd. 1 p. 207.)

- J. Webster<sup>1</sup>) liess sich Verbesserungen an Gasbrennern (für England) patentiren. Die Löcher der Brenner werden so gebohrt, dass die Flamme nach abwärts austritt und dann sanft in Gestalt eines Pilzes aufsteigt. Beim Argandbrenner werden diese Löcher in einem den eigentlichen Brenner umgebenden Ring und nicht in der oberen Fläche angebracht; folglich kann die Luft unmittelbar auf das austretende Gas einwirken, wodurch die Verbrennung vollkommener wird.
- E. Frankland<sup>2</sup>) hat Versuche angestellt über die Entzündungstemperatur des Steinkohlengases. Die Bestandtheile des Leuchtgases, auf die hier allein Rücksicht zu nehmen ist. sind: ölbildendes Gas, Grubengas, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff. Wie schon durch frühere Versuche des Verf. dargethan worden ist, entzündet sich das ölbildende Gas an einem rothglühenden Eisen, das noch am Tageslichte so erscheint, Grubengas erst an einem hell weissglühenden Eisen. Wasserstoff entzündet sich bei einer niedrigeren Temperatur, wie das ölbildende Gas, und Kohlenoxyd liegt zwischen diesen beiden in der Mitte. Schwefelkohlenstoff endlich entzündet sich schon bei 1500. Die Untersuchung der Entzündungstemperaturen der einzelnen Bestandtheile des Leuchtgases ist insofern von Wichtigkeit, als dieselben unter gewissen Umständen getrennt von einander vorkommen können. Befindet sich z. B. Leuchtgas in einem geschlossenen Raume, ohne jedoch von der Atmosphäre ganz getrennt zu sein, so findet eine Trennung der leichteren und schwereren Bestandtheile statt, so dass ein solches Gas in einem beobachteten Falle blos noch sehr wenig leichten Kohlenwasserstoff und nur Spuren von Wasserstoff enthielt. Berechnet man nach dem Graham'schen Diffusionsgesetze (die Diffusionsgeschwindigkeit ist den Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit indirekt proportional) den Effekt der Diffusion eines Gases, welches die oben erwähnten fünf Bestandtheile enthält, so findet sich, dass in der Nähe der Oeffnung besonders Wasserstoff, am entgegengesetzten Ende aber hauptsächlich Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und Schwefelkohlenstoff sich befinden. Das besonders wasserstoffhaltige Gemenge nahe der Oeffnung wird sich nach obigen Versuchen etwas leichter entzünden, als der besonders an ölbildendem Gase reiche Theil, es ist aber die Frage, ob nicht die Anwesenheit des verhältnissmässig vielen Schwefelkohlenstoffs die Verhältnisse gerade umkehrt. Zu diesem Ende untersuchte der Verf. den

<sup>1)</sup> J. Webster, London Journ. of arts, 1862 Oct. p. 214; Dingl. Journ. CLXVII p. 102; Polyt. Centralbl. 1862 p. 1641.

<sup>2)</sup> E. Frankland, Chemic. Soc. Journ. (2) I p. 398 u. 401; Chem. Centralbl. 1864 p. 167.

Einfluss von viel Schwefelkohlenstoffdampf auf die Entzündungstemperatur der Bestandtheile des Gases. Kohlenoxyd mit 3 Proc. Schwefelkohlenstoff entzündete sich an einer mit Oel auf 2100 C. erhitzten Röhre und das gleiche Resultat gab Wasserstoff, dagegen drückte die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoffdampf die Entzündungstemperatur des ölbildenden Gases nicht hersb, ja als der Verf. zu dem so entzündlichen Gemische von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff eine Spur von ölbildendem Gase treten liess, stieg die Entzundungstemperatur des Kohlenoxyds auf den gewöhnlichen Punkt. Der Verf. hat auch Versuche angestellt über die Entzündbarkeit dieser Gase durch Funken. Wasserstoff, Kohlenoxyd und ein Gemenge von Leuchtgas und Luft konnten durch Feuerstein und Stahl entzündet werden. Dagegen liegt die Entzündungstemperatur des Grubengases so hoch, dass hierin keine Entzündung stattfindet. Zum Schluss stellt der Verf. die schon in der oben citirten Abhandlung aufgeführten Resultate ibersichtlich zusammen, auf die wir deshalb verweisen.

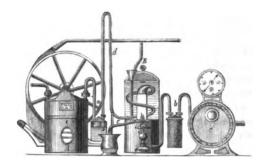
Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgase. In England schenkt man gegenwärtig dem Gehalt des Kohlengases an Schwefelkohlenstoff (oder überhaupt an Schwefelverbindungen) ein besonderes Augenmerk, seitdem eine Parlamentsakte vom Jahre 1860 bestimmt hat, dass 1000 Kubikfuss Gas nicht mehr als 10 Grm. Schwefel enthalten dürfen. Die beiden zur Schwefelbestimmung hauptsächlich zur Anwendung kommenden Apparate sind der von F. J. Evans 1) (Fig. 117) und der von Letheby 2) (Fig. 118). Der Apparat von Evans besteht im Wesentlichen aus einer trocknen Gasuhr A, welche durch ein Uhrwerk oder ein Wasserrad getrieben wird, so dass sie als Pumpe wirkt und das Gas oder atmosphärische Luft durch das Eingangsrohr einsaugt und durch das Auslassrohr hinausdrückt. B ist ein Condensator, in dessen Mitte sich ein Cylinder von Weissblech befindet, ähnlich wie ein 7 zolliger Glascylinder für einen gewöhnlichen Argandbrenner. Der Cylinder ist am oberen Ende trichterformig zusammengezogen und läuft in ein 5/gzolliges Zinnrohr aus, welches spiralförmig gewunden im Condensator liegt und unten in das Rohr c mündet, von wo das schwanenhalsförmig gebogene Rohr d zum Eingang der Gasuhr führt. Am unteren Ende des Cylinders ist ein tassenförmiger Rand mit einem Abflussrohr angebracht, um alle Feuchtigkeit zu sammeln, die sich im Apparat nieder-

1) F. J. Evans, Dingl. Journ. CLXXI p. 127; Polyt. Centralbl. 1864 p. 393; Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 353.

<sup>2)</sup> Letheby, Chemical News 1863 Nr. 167 p. 73; Journal für Gasbeleuchtung 1863 p. 354; Répert. de chim. appl. 1863 p. 237; Polyt. Centralbl. 1864 p. 394; Dingl. Journ. CLXXI p. 128; Zeitschrift für analyt. Chemie 1863 p. 441.

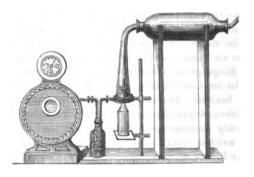
schlägt. Ein Bunsen'scher Kochbrenner wird mit einer Schale von Weissblech so umgeben, dass der Brenner durch die Mitte der

Fig. 117.



Schale dicht hindurch geht und die Verbrennung unmittelbar oberhalb der Schale stattfindet. Er wird dann durch Röhren mit dem Ausgang

Fig. 118.



des Experimental-Gasmessers C in Verbindung gebracht. Das Gas, welches man untersuchen will, muss diesen Gasmesser passiren, und es ist gut, zwischen letzterem und dem Condensator einen kleinen Skrubber b einzuschalten, den man mit Quarzstücken, welche zuvor mit schwacher Schwefelsäure angefeuchtet wurden, füllt. Bei a ist eine weitere Woulf'sche Flasche eingeschaltet, welche eine Aetzkalilösung

enthält. Der Condensator wird mit kaltem Wasser gefüllt, die Tasse am Brenner mit Salmiakgeist. Wenn der Gaszähler A in mässige Bewegung gesetzt ist. zieht er zunächst die Luft durch den Apparat: alsdann bringt man den Brenner unter den Condensator, so dass die Flamme in den Cylinder hinauf geht und die Verbrennungsprodukte durch die spiralförmigen Röhren abgesogen werden. Die Condensationsprodukte, welche am untersten Theile der Röhren abfliessen. werden in einer Vorlage aufgefangen. Um den Stand des Salmiakgeistes in der Brennertasse stets constant zu erhalten, lässt man diesen durch eine kleine heberartig gebogene Röhre in Tropfen zusliessen. So lässt man den Apparat 7 bis 8 Tage in Thätigkeit und regulirt den Consum auf etwa 1/2 Kubikfuss per Stunde, bis man im Ganzen einen Verbrauch von etwa 100 Kubikfuss erreicht hat. Der Wasserstoff des Gases verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser. der Kohlenstoff zu Kohlensäure, und der etwa vorhandene Schwefel und das Ammoniak bilden schwefelsaures Ammoniak. Die flüssigen Produkte der Verbrennung betragen 350 bis 400 Gran für jeden Kubikfuss verbranntes Gas. Dieselben werden mit reiner Salpetersäure gesättigt, um zunächst die Kohlensäure auszutreiben, bei welcher Manipulation man etwas Wärme anwendet. Dann wird die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium versetzt, der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt filtrirt. mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. 117 Gewichtstheile desselben zeigen 16 Gewichtstheile Schwefel an. Das angewendete Ammoniak in der Brennertasse hat den Zweck, die schweflige Säure zu binden, welche bei der Verbrennung entsteht. Die Ammoniakdämpfe verbinden sich mit der schwefligen Säure und werden dadurch condensirt.

Der Apparat von Letheby ist Fig. 118 abgebildet. Das Gas geht wieder zuerst durch einen Gaszähler und alsdann durch eine Flasche mit Quarzstückchen, welche mit Schwefelsäure angefeuchtet sind (20 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und 30 Theile Wasser; diese Flüssigkeit hat ein spec. Gewicht von etwa 1,397 und 100 Theile derselben werden durch 54 Theile kohlensaures Natron neutralisirt). Das Einlassrohr reicht nur 1 Zoll durch den Kork, das Auslassrohr reicht nahezu bis auf den Boden. Nachdem das Gas auf diese Weise von Ammoniak befreit ist, wird es im Verhältniss von 1/2 Kubikfuss per Stunde in einem Leslie-Brenner verbrannt, welcher unter einem langen trichterformigen Rohr angebracht ist. Das Rohr ist mit einem grossen Glascondensator in Verbindung; am entgegengesetzten Ende des Condensators ist ein 4 Fuss langes Glasrohr angebracht, und zwar aufwärts gebogen, so dass alle etwa in demselben sich niederschlagende Flüssigkeit in den Condensator zurückläuft.

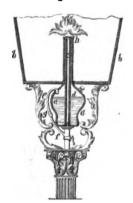
Digitized by Google

Das Ammonisk wird der Flamme in folgender Weise zugeführt: Eine weithalsige Flasche mit dem stärksten Salmiakgeist wird unmittelbar unter den Brenner gestellt, und ein Trichter, den Becher nach unten, mit seinem kurzen Rohrende durch die Mitte des Brenners geführt, so dass das Ende etwa 2 Zoll über dem Brenner vorsteht. Der natürliche Zug des Apparates reicht hin, das Ammoniak zu verdunsten und es den Verbrennungsprodukten zuzuführen.

A. Vogel<sup>1</sup>) macht darauf aufmerksam, dass er bei Untersuchung des Steinkohlengases (in München) mittelst der Spektralanalyse Spuren von Natron gefunden habe. (Auch ein Gaelampencylinder, dessen Oberfläche trübe geworden war, enthielt einen Ueberzug von schwefelsaurem Natron. Hier kann nun freilich das Natron vom Glase berühren!)

R. A. Brooman<sup>2</sup>) liess sich (für England) einen Apparat zum Carbonisiren des Gases patentiren. Fig. 119 stellt a das Gefäss mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff (Naphta, Benzin etc.)

Fig. 119.



dar. b ist die Glashülle der Flamme. Durch das Gefäss a geht die Gaszuleitungsröhre c hindurch; in dem ringförmigen Raum zwischen dieser Gasröhre und dem Hals des Gefässes a befindet sich ein Docht d, der in das Benzin u. s. f. hinab-Die beiden Röhren e und f. welche bei q verbunden sind, leiten einen Theil des Gases aus der Gasleitungsröhre c in den Raum über dem Benzin; das Gas strömt an dem Docht vorbei, sättigt sich mit Benzin und verbrennt mit dem übrigen, direkt zufliessenden Gas zusammen in der Flamme. Oben sind die Röhren mit einer Kappe h geschlossen, welche mehrere Durchbohrungen oder einen Schnitt für den Austritt des Gases hat. Der Patentträger erwähnt, dass man auch

noch einen Luftzuführungskanal zwischen der Gaszuleitungsröhre und der Röhre aus dem Gefäss a anbringen und dadurch (indem man die Luft mitten in die Flamme einführt und eine intensivere Verbrennung hervorruft) die Flamme weisser und leuchtender machen kann.

<sup>1)</sup> Journal f. Gasbeleuchtung 1863 p. 88; Polyt. Notizbl. 1863 p. 152; Buchner's Repertor. XII p. 75.

<sup>2)</sup> R. A. Brooman, London Journ. 1863 July p. 9; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1285.

In Fig. 120 ist eine von der eben beschriebenen etwas abweichende Vorrichtung dargestellt. Die Laterne a trägt oben den mit

dem Benzin u. s. f. angefüllten Behälter b, aus welchem die Flüssigkeit durch die Röhre c nach der Röhre d geleitet wird; der flüssige Kohlenwasserstoff fliesst aus dieser Röhre aus, in dem aussen befindlichen Docht h herab und sammelt sich in dem Gefäss e unterhalb des Brenners an, aus weichem Raum der Ueberschuss durch den Hahn f entfernt werden kann. Das Leuchtgas strömt durch den Hahn m und den Kanal l nach der Röhre j, welche es in das Gefäss e leitet; von hier aus steigt es neben dem Docht, zwischen der Röhre d und dem Cylindermantel n in die Höbe zum Brenner und sättigt sich auf diesem Wege mit Benzin u. s. f. Der Docht ist oben mit Drahtgewebe bedeckt: der Hahn mr dient zum Abschliessen des Gases und des Oels.

Fig. 121 stellt eine dritte Modifikation dar. Das kugelförmige Reser-

voir a, das innerhalb der Laterne b angebracht ist, wird auf die Gasröhre c, welche den Hahn d trägt, aufgeschraubt. Das Gas wird durch den gekrümmten, der inneren Wandung von a anliegenden Kanal f über die Flüssigkeit in a geleitet und strömt von hier aus zwischen dem auf die Röhre j aufgezogenen Docht i und dem Mantel & nach dem Brenner k. Der Verf. hat sich ferner einen Apparat patentiren lassen, der dazu dient, ein grösseres Gasquantum zu carbonisiren. Das Gas strömt zur Sättigung mit Kohlenwasserstoffen in Kanälen entlang, die mit einer grossen Anzahl Dochte angefüllt sind; diese Dochte saugen die flüssigen Kohlenwaaser-

Fig. 120.

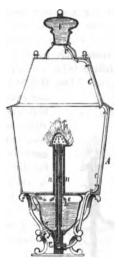


Fig. 121.



stoffe auf und erleichtern die Verdampfung derselben in dem vorbeiziehenden Gasstrome.

Die verschiedenen, bisher zum Carbonisiren des Gases vorgeschlagenen Apparate entsprechen nicht immer den gehegten Erwartungen. Die einen, bei denen das carbonisirte Gas noch weit geleitet wird, erreichen den Zweck deshalb nicht vollständig, weil das Gas zu viel Kohlenwasserstoffe unterwegs wieder ausscheidet; die andern, bei welchen die Flüssigkeit durch Erwärmen zum Destilliren gebracht wird, geben im Anfange wol eine größere Lichtintensität, vermindern diese aber wieder, sobald die leicht flüchtigen Bestandtheile entfernt sind; der gleiche Uebelstand tritt auch bei den Apparaten ein, bei denen der Gasstrom sich über das nicht erwärmte Oel bewegt. Um diese Uebelstände zu vermeiden und eine constante Bereicherung des Gasstroms mit leuchtenden Kohlenwasserstoffen herbei zu führen, empfehlen Gloesener und Farrenc!) unter andern folgende Vorrichtung. Der Behälter a (Fig. 122) von beliebiger Form enthält

Fig. 122.



das zum Carbonisiren bestimmte Oel; er wird innerhalb oder ausserhalb der Laterne angebracht und besitzt einen centralen Kanal, durch den die Gasleitungsröhre zu dem oberhalb befindlichen Brenner hindurch geht; zwischen Kanal und Gasröhre bleibt ein Raum für die zuströmende Luft. Durch die Röhren f und e, welche vermittelst der Schraubenmutter g mit einander verbunden sind, dringt ein aus der Hauptleitung abgezweigter Gasstrom in das Gefäss a oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein, geht in dem Hals dieses Gefässes neben dem ölgetränkten Docht d in die Höhe, sättigt sich dabei mit dem Kohlenwasserstoff und verbrennt an der Austrittsöffnung mit dem andern direkt zum Brenner geleiteten Gase. Das durch das Gas und die Wärme fortgeführte Oel wird sofort durch den Docht wieder von unten ersetzt; der Docht selbst ist von der Gasslamme durch einen durchbohrten oder ge-

schlitzten Deckel h abgesperrt. Der Luftstrom, welcher zwischen der Gasröhre und dem Apparate a in die Flamme eintritt, vermehrt die Leuchtkraft; statt dieses einfachen liesse sich auch ein doppelter Luftstrom anbringen. Durch die Vermengung der beiden Flammen endlich wird der innere Theil derselben leuchtend, was nicht wenig zur Erhöhung der Intensität des Lichtes beiträgt.

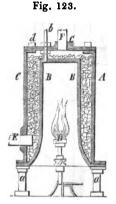
F. J. Evans<sup>2</sup>) liess sich einen Apparat zum Kohlen des Gases (für England) patentiren. Die zu kohlenden Gase (deren Leuchtkraft erhöht oder erst erzeugt werden soll) werden in einem besondern Apparat erhitzt und dann in ein Gefäss geleitet, welches einen flüchtigen Kohlenwasserstoff enthält. Der zu diesem Zweck dienende

<sup>1)</sup> Gloesener und Farrenc, Génie industriel, 1863 Mai p. 265; Dingl. Journ. CLXIX p. 21; Polyt. Centralbl. 1864 p. 258.

<sup>2)</sup> F. J. Evans, London Journal of arts, 1863 p. 9; Dingl. Journ. CLXVII p. 342.

Heizungsapparat ist in Fig. 123 (S. 725) dargestellt. Die ringförmige Kammer A wird durch die beiden umgekehrten Cylinder B, C von verschiedenen Durchmessern gebildet, welche concentrisch angeordnet und oben geschlossen sind. Diese Kammer steht auf kurzen Säulen

a,a, so dass die Luft in den inneren Cylinder B, welcher die Verbrennungskammer bildet, eintreten kann: derselbe ist unten offen und daselbst etwas erweitert. Ein Rohr b geht durch die Kammer hindurch und vermittelt den Luftzug; der Deckel c derselben ist be-Ein Bunsen'scher Brenner in dem inneren Cylinder erzeugt die nothwendige Hitze. Die Ränder der beiden Cylinder sind mittelst Flantschen dicht verbunden, so dass die Kammer geschlossen ist. Das Gas tritt bei E ein und bei F aus; eiserne Drehspäne oder andere gute Wärmeleiter vermitteln im Innern der Kammer A die Wärmeübertragung an das Gas, welches entweder atmosphärische Luft oder schwach leuchtendes brennbares



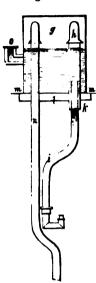
Gas sein kann. Man erhält die Temperatur desselben nach dem Austritt auf 16—720 C. (je nach der Natur des anzuwendenden Kohlenwasserstoffs) und lässt es dann in das Gefäss treten, worin das leichte Theeröl oder ein anderer passender Kohlenwasserstoff enthalten ist.

Auch W. R. Bowditch 1) liess sich einen Carbonisirungsapparat (für England) patentiren, vermittelst dessen der flüssige Kohlenwasserstoff durch die Gassiamme selbst erhitzt wird, damit das Gas möglichst viel davon auflöse. Fig. 124 (S. 726) stellt die Durchschnittsskizze dieses Apparates dar. Das luftdichte, mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff gefüllte Gefass g trägt ein Gaszuleitungsrohr n und ein Ableitungsrohr i; die über dem Flüssigkeitsspiegel befindlichen Enden dieser beiden Röhren sind auf 11/2 bis 2 Zoll Länge umgebogen (wie bei h sichtbar), um das Eindringen der Flüssigkeit in die Röhren zu verhindern. Die Oeffnung o dient zum Füllen des Gefässes q; ist letzteres völlig gefüllt, so ist die Oberfläche der Flüssigkeit noch ungefähr 1/2 Zoll von den Röhrenmundungen entfernt. Gasableitungsröhre, welche den Brenner trägt, ist 3 bis 4 Zoll über dem letzteren so gebogen, dass sie zugleich mit dem Gefäss g erwärmt wird; hierdurch wird eine Verdichtung der verdampsten und mit fortgerissenen Kohlenwasserstoffe und eine dadurch eintretende Verstopfung

<sup>1)</sup> W. R. Bowditch, London Journ. 1863, July p. 12; Dingl. Journ. CLXIX p. 425; Polyt Centralbl. 1863 p. 1284.

der Röhre vermieden. Beim Gebrauch des Apparates schraubt man das Rohr n auf die Gasröhre, füllt das Gefäss g, verschliesst die Oeffnung o, lässt das Gas durchströmen und entzündet es am Brenner;

Fig. 124.



durch die Hitze verdampft der Kohlenwasserstoff und nach und nach erhöht sich die Leuchtkraft der Flamme. Anstatt das Gefäss q mittelst der Gasflamme selbst zu erhitzen, kann man es auch auf irgend eine andere Weise erwärmen; aber zur Vermeidung der Condensation ist es immer nöthig, die Röhrenleitung zwischen dem Reservoir für den Kohlenwasserstoff und dem Brenner möglichst kurz zu machen, da dieses Röhrenstück eben so warm gehalten werden muss, wie das Verdampfungsgefäss, und es ist immer vorzuziehen, beide, das Gefäss und die Ableitungsröhre, über dem Brenner anzubringen, bei welcher Stellung dieselben keinen Schatten werfen und der schwere Oeldampf leicht und regelmässig zu dem Brenner gelangt. Durch größere oder geringere Erwärmung kann die Intensität der Flamme vermehrt oder vermindert werden . diese verschiedene Erwärmung wird hervorgebracht durch eine stärkere oder schwächere Gaszufuhr, so wie durch Verkleinerung oder Vergrösserung der Entfernung zwischen Brenner und Verdampfungsgefäss. Zu letzterem

Zweck ist die Röhre i bei k mit einem langen Schraubengewinde versehen, wodurch sie verkürzt oder verlängert werden kann. man bringt in verschiedener Entfernung vom Boden des Verdampfungsgefässes einen Schirm (oder falschen Boden) lan, welcher durch die Vorsprünge m getragen wird. Die wegen ihrer Wohlfeilheit, Sicherheit der Wirkung und leichten Anwendbarkeit vom Patentträger benutzten Kohlenwasserstoffe sind die bei der Destillation des Theers er-Solche, welche unter 1200 sieden, eignen sich nicht; sie verdampfen zu rasch und geben eine rauchende Flamme; die von der Dichte des Wassers sind vorzuziehen, und man löst darin so viel Naphthalin auf, als sich lösen will. Sie mögen vorher einem Reinigungsprocess unterworfen werden, da sie im rohen Zustande zwar auch die Leuchtkraft vermehren, aber einen unangenehmen Geruch haben und schädliche Verbrennungsprodukte liefern. Steinöl, Schieferöl, Harzöl, Camphin und andere Kohlenwasserstoffe können gleichfalls, wiewol mit geringerer Ersparniss, in diesem Apparat zur Carbonisirung benutzt werden. Wie früher J. Long bottom 1), so sucht jetzt L. P. Mongruel 2) Luft und andere nicht brennbare Gase mit Kohlenwasserstoffdämpfen zu imprägniren und sie Jadurch leuchtend zu machen. Der dazu angewandte Apparat ist Fig. 125 im Vertikaldurchschnitt, und Fig. 126 im Horizontaldurchschnitt dargestellt. Derselbe ist in zwei Haupttheile abgetheilt: der

obere Theil bildet ein Reservoir für die flüchtige Flüssigkeit (den flüssigen Kohlenwasserstoff), und der untere Theil eine Verdampfungskammer für die hineingebrachte flüchtige Flüssigkeit. a.a ist das Gehäuse des Apparats; a' der Deckel; b der Zwischenboden, welcher die zwei Abtheilungen c' und h trennt; b' ist der untere Boden von conkaver Form, in der Mitte mit einem trichterförmigen Loch b" von etwas weniger als einem halben Zoll im Durchmesser versehen; c ist ein Stöpsel für die Oeffnung zum Eingiessen der Flüssigkeit in den Apparat; auf demselben ist ein sechseckiger Kopf angebracht, um ihn mittelst eines Schlüssels schliessen zu können, und an der Druckstelle ist er mit einer Lederscheibe versehen; der Stöpsel ist ferner mit einer Schale umgeben, welche einen hydraulischen Verschluss bildet. c'.c' ist die obere Abtheilung oder Kammer, welche als Reservoir für die flüchtige Flüssigkeit dient. ist ein Schwimmer von verbleitem Kupfer, um die Höhe der Flüssigkeit im oberen Reservoir anzuzeigen; er ist in der Mitte durchbohrt und oben mit einem Rohr d' versehen, dessen Länge, zur Dicke des Schwimmers addirt, gleich ist der Höhe des Reservoirs c' plus der aus der Dicke des Stöpselhalses resultirenden Differenz. ist ein senkrecht zum Boden b in der Achse des Stöpsels c befestigter Stab, um den

Fig. 125.

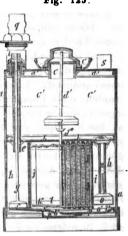
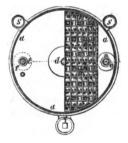


Fig. 126.



<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856 p. 422.

<sup>2)</sup> L. P. Mongruel, London Journ. of arts 1863, July p. 13; Dingl. Journ. CLXIX p. 336. (Vergl. auch Winiwarter's Bericht über Mongruel's Apparat in Dingl. Journ. CLXIX p. 73.)

Schwimmer zu führen, durch welchen er geht und dann in das Rohr d' eintritt. s ist ein an seinem oberen Theile von dem massiven Stöpsel a bedecktes Rohr, welches luftdicht anschliessend durch die Abtheilung b geht und in die Kammer h beiläufig einen Zoll tief hineinreicht. f ist ein Schwimmer von verbleitem Kupfer, welcher die Höhe der auf dem Boden der Dampfkammer & befindlichen Flüssigkeit anzeigt; ein an diesem Schwimmer befestigter Stab q tritt in das Rohr e und reicht über dessen obere Mündung hinaus, welche mit dem Stöpsel a' verschlossen ist, damit keine Dämpfe und Gase entweichen kön-Diesen Stöpsel kann man durch eine Glasglocke ersetzen, deren unterer Theil in eine das Rohr e umgebende kreisförmige Nut gesteckt wird und einen hydraulischen Verschluss bildet; der Stand des Stabes q lässt sich dann stets beobachten, ohne dass man von der Röhre e den Stöpsel abnimmt. h.h ist die untere Kammer zur Entwickelung von Dämpfen; diese Dampf kammer enthält drei Abtheilungen: die Abtheilungen i,i dienen für den Ein- und Austritt des Gas- oder Luftstromes und für das Spiel der Schwimmer; die Abtheilung j.j enthält die Dochtanordnung k,k'; die Scheidewände j dieser Abtheilung sind mit ihren unteren Enden an den Apparat befestigt und mit Löchern versehen, deren Anzahl von oben nach unten allmälig zunimmt. Anordnung der gewebten hohlen Dochte, welche die ganze Abtheilung i,i ausfüllt, ist zwischen zwei über einander befindlichen Drahtgeweben eingeschaltet, welche durch Ständer gehalten werden. Die Flüssigkeit l, in welche die Dochte k' tauchen, steigt in denselben in die Höhe und verdunstet an deren Oberflächen: indem sie die zur beständigen Speisung des Gas- oder Luftstromes erforderlichen Dämpfe erzeugt, ändert sie jedoch ihr Niveau niemals. - m ist ein Rost von Drahtgaze, mit Maschen von beiläufig 39/1000 Zoll, welcher verhindert, dass fremde Körper, die in der im Reservoir c' befindlichen Flüssigkeit etwa vorhanden sind, mit derselben in die Kammer & durch die Röhre n gelangen, welche an ihrem oberen Ende trichterförmig gestaltet, an ihrer unteren Oeffnung aber eben geschliffen ist. Schwimmer, auf welchem ein Stab mit conischer Basis angebracht ist, der ein Ventil bildet, um die untere Oeffnung der Röhre n luftdicht zu schliessen und das Auslaufen der Flüssigkeit zu unterbrechen, sobald sie ihr normales Niveau erreicht bat. o' ist eine Höhlung unter dem Boden b', um den Körper des Schwimmers aufzunehmen; p ist eine Rinne oder ein Verbindungskanal zwischen der Schale o' und dem Condensator p'; die unter dem Boden b' angebrachte Condensatorschale p' hat die Unreinigkeiten und die wässerigen Theile aufzunehmen, welche in der Flüssigkeit oder in den durch die Kammer h ziehenden Gasen enthalten sind, und steht mit dieser Kammer durch die in der Mitte des Bodens b' angebrachte Oeffnung b" in Verbindung;

die in der Schale p' condensirte Flüssigkeit wird mittelst eines geeigneten Saughahns abgezogen.

Zur Ausgleichung des Druckes zwischen den zwei Kammern c' und h dient ein Luftrohr, dessen obere Oeffnung sich beiläufig 1/6 Zoll unter dem Deckel a' befindet; dasselbe geht luftdicht durch den Zwischenboden b und reicht in der Kammer h bis zum Niveau der Oeffnung der Röhre n hinab; ein an diesem Luftrohr angebrachtes Ventil gestattet den überschüssigen Dämpfen, welche sich etwa aus der im Reservoir c' enthaltenen Flüssigkeit entwickeln, in die Kammer h hinabzuziehen, daher das Gleichgewicht zwischen beiden Kammern erhalten bleibt. Dieses Ventil wirkt nur, wenn die Flüssigkeit bis zur unteren Oessnung des Lustrohres steigt. - s sind Röhren für den Einund Austritt des Gases, welche mit den beiden Abtheilungen i der unteren Kammer h in Verbindung stehen. Beim Betriebe des Apparates läuft Flüssigkeit aus dem Reservoir c' durch das Rohr n der unteren Kammer h hinab und verbreitet sich über dem Boden b', bis sie das mit l bezeichnete Niveau erreicht hat; während dieses Hinabsliessen stattfindet, steigt aus der Kammer h Luft oder Gas durch das Luftrohr über die im Reservoir c enthaltene Flüssigkeit hinauf; sobald aber die Flüssigkeit auf b' ihr Niveau l erreicht hat, verschliesst die conische Basis des Schwimmerstieles o das Rohr n luftdicht in Folge des Druckes der über b' angesammelten Flüssigkeit, und es hört dann alle Circulation im Rohr n und im Luftrohr auf; da jedoch der Luftoder Gasstrom, welcher durch eine der Röhren s einzieht und durch die andere austritt, Dämpfe wegführt, so bilden sich neue Dämpfe auf Kosten der Flüssigkeit I, deren Niveau folglich sinkt, daher der conische Stiel des Schwimmers o frei gemacht wird und der Flüssigkeit in c' gestattet, durch das Rohr n hinabzulaufen, so dass das Niveau der Flüssigkeit l beständig auf derselben Höhe erhalten wird.

Schnuhr<sup>1</sup>) macht ausführliche Mittheilungen über die Verwendung des Leuchtgases zum Heizen der Kirchen. Man sehe das Original.

A. Vogel<sup>2</sup>) stellte Versuche an über den Einfluss der Drahtgitter auf den Heizeffekt der Gasflamme und fand, wie es sich auch voraussetzen liess, dass der Wärmeeffekt durch die Zwischenlage eines Drahtgitters wesentlich vermindert wird.

Schnuhr, Erbkam's Zeitschrift für Bauwesen 1861 p. 649; Dingl. Journ. CLXIV p. 32—37.

<sup>2)</sup> A. Vogel, Dingl. Journ. CLXIV p. 341; Polyt. Centralbl. 1863 p. 184.

## Literatur.

Von grosseren Monographien oder selbstandigen Werken über Gasbeleuchtung sind im Jahre 1863 erschienen:

1) W. Reissig, Handbuch für Holz- und Torfgas-Beleuchtung und einigen verwandten Beleuchtungsarten. (Anhang zum Handbuche der Steinkohlengas-Beleuchtung von N. H. Schilling.) Mit 11 lithogr. Tafeln und 35 Holzschnitten. München, Rud. Oldenbourg.

Der Verf, des vorliegenden Werkes hat durch die Herausgabe seines Buches thatsächlich eine längst bestehende Lücke in der technologischen Literatur ausgefüllt. Die zahlreichen Werke über die Kohlengasbeleuchtung, die in den letzten Jahren in Deutschland aufgetaucht sind, steben zum grossen Theil auf den Schultern von Ausländern und sind in der That nichts Anderes, als für deutsche Verhältnisse zugestutzte Ausgaben des Clegg'schen Werkes. Mit dem Reissig'schen Werke ist es etwas Anderes: hier haben wir es mit einer Industrie zu thun, die zaz' ezoyav eine deutsche ist, was sowol ihre Entstehung und Ausbildung, als auch ihre wissenschaftliche Grundlage anlangt. Wir begrüssen daher das Werk mit aufrichtiger Freude. - Der Verf. theilt seine Arbeit in einen chemisch-physikalischen Theil (das Holz als Material für die Gasbereitung; die Bereitung und Reinigung des Gases; die Anwendung des Gases; die Nebenprodukte der Holzgasfabrition) und einen technischen Theil (Retortenösen, Vorlage, Retortenhaus, Trockenkammer, Schornstein, Holzschuppen, Condensatoren, Exhaustor, Reinigungsapparate, Gasuhr, Gasbehälter, Regulator und Druckwasser, Leitungsrühren, Essighaus). Als Anhang betrachtet der Verf. Gas aus Sägemehl, aus Spänen und Rindentheilen, aus Tannenäpfeln, aus den Samenflügeln der Coniferen, aus den Rübenrückständen und das Torfgas.

 R. Wagner, Hand- und Lehrbuch der Technologie, Leipzig, O. Wigand, V. Band.

Der Verf. giebt in dem fünften (und letzten) Bande seines Handbuches der Technologie von Seite 238 bis Seite 392 eine für den technologischen Unterricht, nicht für den Gastechniker, berechnete Beschreibung der Gasbeleuchtung in ihrem ganzen Umfange (Geschichtliches und Allgemeines; Kohlengas; Holz- und Torfgas; Wassergas; Oelgas; Suintergas; Schieferölund Petroleumgas; Harzgas).

## Photometrie.

Leuchtwerthsbestimmungen von Leuchtmaterialien haben im vorigen Jahre ausgeführt A. Vogel<sup>1</sup>), M. Zängerle<sup>2</sup>), L. Ramdohr<sup>3</sup>). Die Arbeiten gestatten keinen Auszug. Dasselbe

<sup>1)</sup> A. Vogel, Bayer. Kunst-u. Gewerbebl. 1863 p. 96; Polyt. Centralbl. 1863 p. 909; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1863 p. 204.

<sup>2)</sup> M. Zängerle, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 193 u. 283.

<sup>3)</sup> L. Ramdohr, Dingl. Journ. CLXVIII p. 188.

gilt von einer Arbeit A. Vogel's 1) über die Werthbeurtheilung des amerikanischen Petroleums und einiger Solarölsorten.

C. Zincken<sup>2</sup>) hat seine Untersuchungen über die Leuchtk raft der Produkte der Photogen- und Paraffinfabrik zu Gerstewitz bei Weissenfels (preuss. Provinz Sachsen) 3) fortgesetzt. Die Produkte dieser Fabrik werden gegenwärtig nicht nur weit billiger, sondern auch weit besser, nämlich die Oele heller, bedeutend leichter, weniger eigenthümlich riechend, und die Paraffine durch vollständigere Reinigung mit etwas höherem Schmelzpunkte und mit dauernd weisser Farbe dargestellt. - Leider hat die Chemie nicht gleiche Fortschritte in der Erkenntniss der Zusammensetzung dieser Produkte gemacht, als die Technik in deren Erzeugung. Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffverbindungen, deren verschiedene Gruppirungen wir mit den Collektivnamen: Photogen, Solaröl, Paraffin etc. etc. bezeichnen, ist etwas Specielles noch nicht festgestellt worden, obschon die Ermittelung dieser Verhältnisse eine nützlichere und dankbarere Aufgabe für den Analytiker sein dürfte. als viele andere Arbeiten, an denen Zeit und Mühe verschwendet wird (!). Die Photogen - und Paraffinfabrik von Gerstewitz zeichnet sich vorzugsweise durch Lieferung vortrefflicher Produkte aus und hat Verf. dieselben zum Gegenstand erneuter Prüfung auf ihre Leuchtkraft gemacht. Das dabei angewendete Verfahren ist dasselbe, welches früher befolgt und in der oben citirten Abhandlung angegeben wurde. Es wurde wieder ein Photometer von Babinet 4) zu den Bestimmun-

<sup>1)</sup> A. Vogel, Dingl. Journ. CLXVII p. 225; Chem. Centralbl. 1863 p. 617.

<sup>2)</sup> C. Zincken, Illustrirte Gewerbezeitung 1863 p. 394 u. 402.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 576.

<sup>4)</sup> Babinet hat mit vielem Glück den Polarisationsapparat als Photometer in Anwendung gebracht. Die zu vergleichenden Lichtquellen werden so gestellt, dass die Strahlen der einen durch schräg gestellte Glasplatten hindurchgehen, die der anderen von diesen zurückgeworfen werden, um in das Auge des Beobachters zu gelangen. Es treten alsdann, wenn vor dem Auge ein Bergkrystall und ein Kalkspath aufgestellt werden, die bekannten Farben des polarisirten Lichtes auf. Da diese für die hindurchgelassenen Strahlen andere als für die zurückgeworfenen sind, so lässt sich aus dem Gesammteindruck beurtheilen, ob jene oder diese überwiegen, oder ob beide in gleicher Menge vorhanden sind. Das letztere wird durch Rücken der Lichtquellen herbeigeführt; die Entfernungen der Lichtquellen geben dann das Verhältniss der Lichtquellen an. Da es bis jetzt unmöglich war, ein objektives Mittel aufzufinden, welches in gleicher Weise auf alle Arten von Licht wirkt, so liefen alle photometrischen Bestimmungen auf eine Beurtheilung mittelst des Auges hinaus. Babinet hat auf sinnreiche Art gerade diejenige Eigenschaft des Auges benutzt, zu der es in einem so bewunderungswürdigen Grade befähigt ist, nämlich die Eigenschaft: Farbennüancen

gen der Lichtintensitäten benutzt. Bei den früheren Versuchsreihen hatte der Verf. die Normalkerze vor die Oeffnung für das durchgehende Licht, die zu prüfenden Lichtquellen vor die Oeffnung für das reflektirte Licht gebracht. Lokalverhältnisse veranlassten den Verf. bei den jetzigen Untersuchungen die Normalkerze vor die mit & zu bezeichnende Oeffnung für das durch Reflexion polarisirte und die zu messenden Lichtquellen vor die mit a zu bezeichnende Oeffnung für das durch Brechung polarisirte Licht zu setzen. Zum Normallicht. d, i. zur Lichteinheit, verwendete er wieder eine 21 Millim. starke Paraffinkerze aus der Gerstewitzer Fabrik. Dieselbe wurde in 197 Millim. Entfernung von der matten Glasplatte der bezeichneten Oeffnung  $\beta$  aufgestellt, d. i. 200 Millim. von dem 3 Millim. zurückliegenden kleinen Bunde am Rohre, welcher der Bequemlichkeit wegen als fester Punkt bei dem Messen der Distanzen angenommen wurde. diese Entfernung der Normalkerze wurde die entsprechende Amplitude der gleichen Lichtstärke von der matten Glasplatte a für die durch den Glasplattensatz des Instruments hindurchgehenden Strahlen ermittelt. Es wurden zu dem Ende Beobachtungen mit 3 Paraffinkerzen a, b und c von 21 Millim. Durchmesser angestellt. Kerze b vor der Oeffnung  $\beta$ , so betrugen die Distancen für die Kerze a vor α, von 5 zu 5 Minuten beobachtet, 170, 176, 182, 159, 170, 177, 180, 175, 171, 181 Millim., war Kerze a vor der Oeffnung & aufgestellt, so war die Amplitude von Kerze b bei zwei Beobachtungsreihen durchschnittlich 180 resp. 185 Millim., und wenn Kerze e vor der Oeffnung & sich befand, die Distanz für Kerze b durchschnittlich 180, 171, 175 Millim. Die mittlere Entfernung, vom Bund des Rohres an gemessen, belief sich also auf 175,4 oder bis zur betr. matten Glasplatte 172,4 Millim., welcher Werth bei den folgenden Berechnungen der Leuchtkräfte zu Grunde gelegt worden ist.

Um den Verbrauch der jetzt fabricirten Kerzen von 21 Millim. Durchmesser an Paraffin festzustellen, wurden 3 solche Kerzen um 3 Uhr 41 Minuten angezündet und brannten bei einer Zimmer-Temperatur von 14—160 R. bis 5 Uhr 43 Min. In der Brennzeit von 122 Min. hatte Kerze 1 16,092 Milligr., Kerze 2 14,155 Milligr. und Kerze 3 15,045 Milligr. an Gewicht verloren, also Kerze 1 181,9 Milligr., Kerze 2 115,7 Milligr. und Kerze 3 123,2 Milligr. Material pro Min. consumirt. Der Durchschnittsverbrauch pro Min. betrug mithin 123,6 Milligr. Bei einem zur Controle ebenfalls mit 3 anderen Kerzen vorgenommenen zweiten Versuche verzehrte Kerze 1 in einer Brennzeit von 66 Min. 8940 Milligr. Paraffin, also pro Min.

zu erkennen. C. Zincken hat nun bei seinen ausgezeichneten photometrischen Untersuchungen sich des Photometers von Babinet bedient.

134,9 Milligr., Kerze 2 binnen 82 Min. 9800 Milligr., mithin pro Min. 119,5 Milligr., Kerze 3 binnen 70 Min. 8330 Milligr., folglich pro Min. 119,0 Milligr. Das mittlere Consum pro Min. belief sich also auf 124,4 Milligr. Der im Jahre 1859 gefundene Verbrauch dieser Kerzen betrug 122,4—124,9 Milligr.

Zu den Normallichten bei den Versuchen wurden nur solche Kerzen ausgewählt, deren vorher ermittelter Verbrauch an Paraffin (wesentlich von der Stärke des Dochtes abhängig) von dem mittleren möglichst Bei Vermeidung von Luftzug brannten diese Paraffinkerwenig abwich. zen ziemlich regelmässig, der Docht verzehrte sich gleichmässig und nur sehr selten bildete sieh ein so grosser Sumpf von geschmolzenem Paraffin um den Docht, dass er überlief. Die Flamme hatte bei regelmässiger Entwickelung eine Länge von durchschnittlich 55 Millim. Da es dem Verf. von Interesse zu sein schien, die Leuchtkraft der als Lichtmaass gewählten Kerze mit derjenigen der in den Gasanstalten als Lichteinheit angenommenen englischen, als Spermacetlicht bezeichneten, Kerze, auf welche so viele Lichtquellen reducirt worden sind, zu vergleichen, so brachte Verf. eine solche Kerze brennend vor die Oeffnung a für das durchgehende Licht des Photometers. Die entwickelte Leuchtkraft entsprach bei den verschiedenen Beobachtungsreihen Amplituden von durchschnittlich 188, 175, 174, 178, 174, also im Gesammtdurchschnitt von 175,5 Millim. Bei einer Wiederholung dieser Versuche wurde der Lichteffekt der Kerze, welche in Zwischenräumen von 10 Minuten beobachtet wurde, durch Distanzen von 173, 175, 180, 183, 178, 175, 174, 178, 183, also durchschnittlich von 175,3 Millim. repräsentirt. Die Leuchtkraft des Normalparaffinlichtes verhielt sich zu derjenigen des englischen Spermacetlichtes also = 29584: 30625 = 100: 103,5. Der Verbrauch der englischen Kerze, welche ebenfalls 21 Millim. stark ist, belief sich auf 18,825 Milligr. in 1411/2 Min. Brennzeit, also auf 133,8 Milligr. pro Minute. Der Aufgang an Material bei der Paraffinkerze verhält sich zu demjenigen bei der englischen Kerze == 124.0: 138.3 == 100: 107,5. Letztere zeichnete sich durch regelmässiges Brennen, Entwickelung einer ziemlich gleichlang - durchschnittlich 52 Millim. - bleibenden Flamme aus und erscheint unter den z. Z. zu Maasseinheiten für Messungon von Leuchtkräften dienenden Lichtquellen immerhin als eine der vollkommensten.

Was nun die Untersuchungen der Leuchtkräfte der Oele betrifft, so wurden die desfallsigen Beobachtungen durchschnittlich alle 10 bis 15 Minuten wiederholt, und die aus den verschiedenen gefundenen Werthen resultirenden Mittelwerthe zur Berechnung gezogen. Die Temperatur des Beobachtungszimmers betrug 17—20°C. Die bei dem Experimentiren benutzten Lampen waren:

A. eine Lampe mit Runddocht, welcher in einer Ringöffnung von 24 Millim. äusserem und 21 Millim. innerem Durchmesser sich bewegt, und mit einer Brennscheibe von 24 Millim. Durchmesser, 1 Millim. Stärke und 11 Millim. Entfernung über der Dochtöffnung. Der Glascylinder der Lampe war 288 Millim. hoch, unten 48 Millim. und nach der bei 75 Millim. Höhe eintretenden Kröpfung bis oben 31 Millim. im Lichten weit. Der gläserne Oelbehälter lag unter dem Brenner und zwar mit seinem tiefsten Punkte 191 Millim. unter der Dochtöffnung.

B. eine Lampe mit Runddocht, aus einer Ringöffnung von 16 Millim. äusserem und 10 Millim. innerem Durchmesser hervortretend. Der stellbare Glascylinder war unten 30 Millim., und über der bei 50 Millim. Höhe stattfindenden Einschnürung bis auf 198 Millim. seiner Länge 20 Millim. weit. Der gläserne Oelbehälter lag unter dem Brenner.

C. eine Lampe mit breitem Docht, welcher 16 Millim. breit war und von einer Messingblechkappe mit einer Oeffnung von 22 und 7 Millim. weiten Oeffnung bedeckt wurde. Der in der Höhe des Dochtes stark ausgebauchte Glascylinder war hoch 181 Millim. und oben weit 23 Millim. Der gläserne Oelbehälter lag unter dem Brenner.

D. eine Lampe mit 17 Millim. breitem Dochte unter einer Blechkappe mit 22 und 7 Millim. weiter Oeffnung. Der unten stark ausgebauchte Glascylinder war 192 Millim. hoch und oben 22 Millim. weit. Das gläserne Gefäss lag ausserhalb des Brenners.

E. Lampe mit Runddocht; der Dochtraum hatte 19 Millim. äusseren und 14 Millim. inneren Durchmesser; der Glascylinder war unten 35 Millim. im Lichten weit und hatte über der bei 35 Millim. liegenden Einschnürung noch auf 230 Millim. Länge 21 Millim. im inneren Durchmesser. Der Oelbehälter lag neben dem Brenner und in einem höheren Niveau.

Der Anfang der Untersuchungen wurde gemacht mit dem

I. Salonphotogen, welches ganz wasserhell, wenig riechend ist und ein spec. Gewicht von 0,793 bei 17,50 zeigte. In die Lampe A wurden eingewogen 201,500 Milligr.; dieselbe wurde um 6 Uhr 15 Min. angesteckt und brannte bis 8 Uhr 15 Min., also 130 Min. Das Oelquantum hatte auf 99,290 Milligr. sich vermindert, der Aufgang betrug daher 102,210 Milligr., d. i. pro Min. 786,2 Milligr. Die der Lampe — dem Dochtmittel — zu gebenden Entfernungen von der matten Glasplatte für das durchgehende Licht α waren etwa 5 Min. nach dem Anzünden bei möglichster Steigerung der Grösse der Flamme 742—773 Millim. und um 7 Uhr 50 Min. noch 697 bis 752 Millim. Die durchschnittliche Distanz während der Brennzeit berechnete sich auf 745 Millim. und die Beobachtungsgrenzen lagen

durchschnittlich 50 Millim. von einander. Die durch die Lampe entwickelte Leuchtkraft verhielt sich demnach zu derjenigen einer Normalparafünkerze = 555,025: 29,584 = 18,7:1. Pro Lichtstärke der Normalkerze und pro Min. wurden 42,6 Milligr. Photogen consumirt. Bei einem anderen Versuche wurde die Lampe A mit 262,020 Milligr. Salonphotogen gefüllt, brannte von 4 Uhr 35 Min. bis 9 Uhr, also 265 Min., gab dann 109,220 Milligr. zurück, hatte also verzehrt 152,800 Milligr., d. i. pro Min. 576,5 Milligr. Die Stellung des Dochtes wurde absichtlich unter der die grösseste Lichtmenge gebenden gehalten, so dass die Amplitude der Lampe Anfangs nur 647 — 702 und am Ende 623 — 668 Millim., durchschnittlich 659 Millim. war. Die Lampe zeigte hiernach eine Leuchtkraft, welche zu derjenigen der Normalkerze sich verhielt = 486,921:29,584 = 14,8:1 und hatte pro Leuchtkraft der letzteren und pro Min. 40,8 Milligr. Oel verbraucht.

Lampe B, welche eigentlich für Solaröl construirt ist, wurde versuchsweise beschickt mit 117,850 Milligr., brannte von 5 Uhr 16 Min. bis 9 Uhr, also 224 Min., enthielt dann noch 40,400 Milligr. Oel, so dass das Consum auf 77,450 Milligr. oder pro Min. auf 345,7 Milligr. sich belief. Die Entfernungen der Lampe von dem Photometer betrugen durchschnittlich 442—492, im Mittel 467 Millim. Das Verhältniss der entwickelten Leuchtkraft zu derjenigen der Normalkerze ist = 218,089: 29,584 = 7,3:1. Hiernach berechnet sich der Verbrauch von Salonphotogen pro Normalleuchtkraft und pro Min. auf 47,3 Milligr.

Lampe C. Füllung 102,350 Milligr.; Brennzeit 172,5 Min., Verbleib 46,230 Milligr., mithin Aufgang 56,120 Milligr. und pro Min. 325,5 Milligr.; Amplitude für die breite Dochtseite durchschnittlich 512 Millim., für die schmale durchschnittlich 388 Millim., Verhältniss der Leuchtkraft der Normalkerze zu derjenigen der Lampe = 1:6,9. Verbrauch pro Normallichtstärke und pro Minute 47,1 Milligr.

Lampe D. Beschickung 136,320 Milligr., Brennzeit von 3 Uhr 50 Min. bis 7 Uhr 6 Min., also 196 Min.; Verbleib 67,920 Milligr., mithin Consum 68,400 Milligr., d. i. pro Min. 348,9 Milligr.; durchschnittliche Amplituden für die breite Dochtseite 490 bis 530, im Mittel 510 und für die schmale Dochtseite durchschnittlich 362 bis 410, im Mittel 402 Millim.; die Leuchtkraft verhielt sich zu derjenigen der normalen Lichtkerze

$$= \frac{260 \cdot 100 + 161,604}{2} = 7,1:1.$$

Der Verbrauch an Salonphotogen pro Min. und pro Leuchtkraft des

Normallichtes ergiebt sich biernach zu 49,1 Milligr. Der Lampendocht wurde zur Erreichung einer möglichsten Lichtentwickelung so hoch gestellt, dass der Gascylinder sprang.

Lampe D erhielt 140,520 Milligr. Salonphotogen, brannte won 4 Uhr 21 Min. bis 8 Uhr 32 Min., also 251 Min., hinterliess 62,380 Milligr., consumirte mithin 78,20 Milligr., d. i. pro Min. 311,2 Milligr. Distanz des Dochtmittels vom Photometer bei der breiten Dochtseite durchschnittlich 418—460, also im Mittel 439 Millim, und bei der schmalen Dochtseite durchschnittlich 340—384, also im Mittel 357 Millim. Die Lampe zeigte also

$$\frac{192,721 + 127,449}{2 \cdot 29,582}$$

= 5,4 Mal so viel Leuchtkraft als die Normalkerze und verbrauchte pro Lichteinheit und pro Min. 57,6 Milligr. Salonphotogen.

II. Photogen. Hellweingelb; spec. Gew. = 0,811 bei 17,50.

Lampe A wurde gefüllt mit 215,570 Milligr., verbrauchte in einer Brennzeit von 4 Uhr 32 Min. bis 8 Uhr 15 Min., also 223 Min. 173,920 Milligr., so dass 41,650 Milligr. zurückblieben. Das Consum pro Min. berechnet sich hiernach zu 779,9 Milligr. Die Distanzen der Lampe von dem Photometer waren Anfangs der Brennzeit 754—809 Millim., am Ende derselben 700—757 Millim., also im Mittel 755. Das Verhältniss der durchschnittlichen Leuchtkraft zu derjenigen der Paraffinkerze ist = 570,025: 29,584 = 19,9: 1. Der minutliche Verbrauch pro normativer Leuchtkraft beträgt demnach 39,2 Milligr. Photogen.

Lampe C. Eingewogen 134,450 Milligr., Brennzeit von 4 Uhr 16 Min. bis 8 Uhr 15 Min.; also 239 Min.; Verbrauch 92,620 Milligr., also pro Min. 387,7 Milligr.; Amplituden der Lampe für die breite Dochtseite durchschnittlich 538—574 Millim., im Mittel 556 Millim., und für die schmale Dochtseite durchschnittlich 538— 574 Millim., im Mittel 453 Millim., also Verhältniss der Lampe zu derjenigen der Normalkerze

$$= \frac{309,136 + 205,209:29,584}{2} = 257,172:29,584 = 8,1:1.$$

Das Oelconsum pro einheitliche Leuchtkraft und pro Min. beträgt demnach 45,0 Milligr. Die Flamme wurde zwar an der Grenze des Blackens gehalten, gleichwol scheint aber das Photogen etwas mehr Leuchtkraft zu besitzen, als das Salonphotogen, in jedem Falle aber diesem darin nicht nachzustehen.

III. Solaröl. Spec. Gew. 0,826 bei 17,50.

Lampe B brannte mit einer Beschickung von 163,250 Milligr. 4 St.  $11^{1}/_{2}$  Min., also  $251^{1}/_{2}$  Min., enthielt dann noch 113,925 Milligr., verbrauchte also 49,325 Milligr., d. i. pro Min. 196,1 Milligr. Die durchschnittliche Amplitude war 310 Millim. bei 35 Millim. Beobachtungsgrenzen. Die Lampe entwickelte mithin eine Leuchtkraft, welche  $\frac{96,100}{29,584}$  = 3,2 Mal so gross war, als diejenige der Normalkerze, und consumirte pro Leuchtkraft der letzteren und

der Normalkerze, und consumirte pro Leuchtkraft der letzteren und pro Min. 61,2 Milligr. Solaröl.

Lampe E. Füllung 175,780 Milligr., Brennzeit 3 St. 25 Min. oder 205 Min. Verbleib 125,000 Milligr. Aufgang 70,780 Milligr., d. i. pro Min. 345,2 Milligr. Distanz der Lampe vom Photometer durchschnittlich 523,6—554,6, im Mittel 535 Millim. Verhältniss der Leuchtkraft der Lampe zu derjenigen des Normallichtes = 286,225: 29,584 = 9,6: 1. Minutlicher Verbrauch pro normativer Leuchtkraft 36,0 Milligr.

IV. Paraffinöl. Hellgelb; spec. Gew. = 0,828 bei 17,5°.

Lampe B wurde beschickt mit 132,090 Milligr., brannte von
3 Uhr 49 Min. bis 7 Uhr, also 191 Min., gab zurück 81,840 Milligr.,
consumirte also 50,250 Milligr., d. i. pro Min. 263,08 Milligr.,
stand von dem Photometer in durchschnittlichen Entfernungen von
216-350, im Mittel von 333 Millim., zeigte mithin eine Leucht-

kraft des  $\frac{110,889}{29,584}$  = 3,7 fachen derjenigen der Normalkerze und verbrauchte pro Leuchtkrafteinheit in der Min. 71,0 Milligr.

Lampe E. Füllung 158,350 Milligr. Brennzeit von 3 Uhr 50 Min. bis 7 Uhr, also 190 Min. Verbleib 93,490 Milligr., mithin Consum 67,860 Milligr. oder pro Min. 355,2 Milligr. Grenzen der durchschnittlichen Distanzen der Lampe von dem Photometer 451—492, also im Mittel 472 Millim. Verhältniss der Leuchtkraft der Lampe zu derjenigen der Normalkerze = 222,786: 29,584 = 7,5: 1. Verbrauch pro Leuchtkraft der Normalkerze und pro Min. 47,3 Milligr.

Nach den Untersuchungen über die Leuchtkraft der Gerstewitzer Kohlenöle hat der Verf. noch eine Prilfung der Leuchtkraft des amerikanischen Petroleums vorgenommen. Das untersuchte Oel war von blassgelber Farbe und einem spec. Gewicht von 0,801 bei 17,50.

Lampe A. Beschickung 219,820 Milligr., Brennzeit von 4 Uhr 15 Min. bis 8 Uhr 5 Min., also 230 Min. Verbleib 90,940 Milligr. Aufgang 128,880 Milligr., d. i. pro Min. 560,0 Milligr. Grenzen der Amplituden um 4 Uhr 20 Min. 683—637, im Mittel 660 Millim.,

Digitized by Google

um 5 Uhr 35 Min. 437—407 Millim., im Mittel 422; die durchschnittliche Distanz also 542 Milligr. Verhältniss der Leuchtkraft der Lampe zur Normalkerze 293,764: 29,584 = 9,9: 1. Consum pro einheitliche Leuchtkraft und pro Min. 56,5 Milligr. Die im Verhältniss zum Photogen ungünstigen Resultate veranlassten den Verf. zu der Wiederholung des Versuchs und wurde Lampe Amit 169,070 Milligr. gefüllt, brannte von 6 Uhr 14 Min. bis 7 Uhr 50 Min., also 96 Min. und consumirte 35,570 Milligr. Oel, d. i. pro Min. 558,0 Milligr. Die Entfernungen zwischen dem Lampendochtmittel und dem Photometer betrugen

um	6	Uhr 24 Min.	702657	Millim.
	6	39	617 - 512	79
	6	54	517-480	,,
	7	15	492-457	77
	7	30	439-410	
	7	45	400-375	**
	(	lurchschnittl.	527-492	Millim.

also im Mittel 510.

Die Lampe entwickelte also eine durchschnittliche Leuchtkraft von dem  $\frac{260,100}{29,584}$  = 8,8fachen derjenigen der Normalkerze. Der

Verbrauch an Oel pro normativer Leuchtkraft pro Min. betrug auf 63,4 Milligr. Wiederholte Versuche, mit verschiedenen Dochten günstigere Ergebnisse, namentlich ein geringeres Zurückgehen der Lichtentwickelung beim Brennen, zu erreichen, missglückten. Die Lampescheint, wenigstens mit den hier gangbaren Dochtsorten, für die Verbrennung des Petroleums nicht geeignet zu sein.

Lampe D. Füllung 137,290 Milligr. Brennzeit von 6 Uhr 37 Min. bis 8 Uhr 30 Min., mithin 113 Min. Verbleib 97,950 Milligr. Aufgang 39,240 Milligr., also pro Min. 347,1 Milligr.

Amplitude der breiten Dochtseite

d. i. im Mittel 440 Millim., für die schmale Dochtseite 323-374, durchschnittlich 348. Es verhält sich demnach die Leuchtkraft der Lampe zu derjenigen der Normalkerze

$$= \frac{193,600 + 121,104 : 29,584}{2} - 5,3 : 1.$$

Verbrauch pro Leuchtkraft der Normalkerze und pro Min, 65,6 Milligr.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs wurde

Lampe D beschickt mit 136,600 Milligr., brannte von 4 Uhr 35 Min. bis 7 Uhr 22 Min., also 167 Min., gab dann noch 77,890 Milligr. zurück und hatte also consumirt 58,710 Milligr., d. i. pro Min. 351,5 Milligr.

Die Flamme konnte auf einige Minuten so gesteigert werden, dass für die breite Dochtseite eine äusserste Amplitude von 565 Millim. gegeben werden musste, sie ging aber dann auf die Distanzen von 507—450 und nach Verlauf von 20 Min. von 470—428 und endlich von 45—418 Millim. zurück; die durchschnittliche Entfernung berechnete sich, abgesehen von der nur ganz kurze Zeit dauernden anfänglichen Helligkeit zu 478 resp. 432, im Mittel zu 455 Millim. für die breite Dochtseite, und für die schmale zu 356 Millim.

Die Leuchtkraft der Lampe war demnach 207,025 + 126,736: 29,584 = 5,6 Mal so gross, als diejenige

der Normalkerze.

Der Verbrauch pro Leuchtkraft dieser Kerze und pro Min. betrug 62,6 Milligr.

In der folgenden Tabelle sind die numerischen Ergebnisse der Untersuchungen der Oele zusammengestellt und die Angaben der dermaligen Verkaufspreise der Oele, sowie der Kosten der geprüften diversen Lichtquellen, auf die Lichteinheit und die Stunde reducirt, beigefügt worden.

Oelsorte	ed mad	Nr. des	Consum pro Min.	Verhältnim d. Leuchtkraft d. Normalkerze zu derjenigen	Jerhältniss d. Minutl. Verbr. 1 reis 1 Ctr. Jeuchtkraft d. pro Lichtesfekt von 100 Pfd. Normalkerze der Normal 50,000Grm ju derjenigen kerze im Detailhand	Minutl. Verbr.   Proin 1 Ctr. pro Lichteffekt von 100 Pfd. der Normal- kerze   im Detailhand.	Stündliche Kosten der Flamme pro Lichteffekt der Normalkerze
			Milligr.	der Lampe	Milligr.	Thaler	Pfennige 1)
Salonphotogen	>	-	786,2	1:18,7	<b>\$</b> 2,6	15	0,276.048
•		10	576,5	1:14,3	40,8	5	0,261.144
	₩	_	345,7	1:7,3	47,8	5	0,305.304
	a	_	325,5	1:6,9	47,1	5	0,305.208
	U	_	348,9	1:7,1	49,1	15	0,318.168
	3	10	311,2	1:5,4	57,6	15	0,373.248
Photogen	>	_	779,9	1:19,9	39,2	<b>.</b>	0,237.0816
(	C	_	847,7	1:8,1	45,0	7	0,272.160
Solaröl	œ	_	196,1	1:3,2	61,2	10	0,264.384
	ক	_	345,7	1:9,6	36,0	10	0,155.520
Paraffinöl	œ	_	263,08	1:3,7	71,0	9	0,276.048
	Ħ	_	355,2	1:7,5	47,3	9	0,183.9022
Petroleum	<b>&gt;</b>	_	542,0	1:9,9	56,5	15	0,366.120
	•	ĸ	558,0	1:8,8	63,4	5	0,413.540
	ם	_	347,1	1:5,3	65,6	15	0,425.088
	*	ĸ	351,5	1:6,6	62,6	15	0,405.648

Frankland 1) hat ebenfalls photometrische Versuche angestellt. Dieselben beziehen sich

- a) auf die Ermittelung der Menge des Leuchtmaterials, welche zur Hervorbringung der gleichen Quantität Licht nöthig ist;
- b) auf die Feststellung der Kosten der verschiedenen Beleuchtungsarten, bezogen auf 20 Spermacetikerzen, von denen jede per Stunde 7,76 Grm. verbrennt;
- c) auf die Bestimmung der Menge von Kohlensäure und Wärme, welche per Stunde durch eine den 20 Spermacetikerzen äquivalente Menge eines jeden Leuchtmaterials geliefert wird.

Material	Quantität von gleicher Leuchtkraft  2) Preisäquivalent	2) Preis-	3) Bildung von	
Material		äquivalent	Kohlen- säure	Wärme
	Liter	Franken	Kubikmet.	
Paraffinöl von Young	4,53	0,60	0,08	29
Amerikanisches Steinöl Nr. 1 Amerikanisches Steinöl	5,70	0,76	0,08	29
Nr. 2	5,88 Kilogr.	1	)	,
Paraffinkerzen	8,42	4,75	0,19	66
Spermacetikerzen	10,57	8,30	0,23	82
Wachskerzen	11,95	8,90	0,23	82
Stearinkerzen	12,50	<u></u>	_	_
Zusammengesetzte Kerzen	13,33	_	-	
Talgkerzen	16,30	3,30	0,28	100
Spermacetiöl	<u>-</u>	2,25	<u> </u>	_
Gewöhnliches Steinkoh- lengas	_	0,42	0,14	47
Cannelkohlengas	_	0,30	0,11	32

G. M. S. Blochmann<sup>2</sup>) theilt werthvolle Beiträge zur Photometrie mit. Bekanntlich betrachtet man gewöhnlich das Elaylgas als den Repräsentanten der leuchtenden Kohlenwasserstoffe im Steinkohlengase. Man wusste zwar, dass ausserdem noch andere derartige Verbindungen darin vorhanden seien, man konnte sich sogar sagen, dass sämmtliche im Theer enthaltenen flüchtigen Bestandtheile

<sup>1)</sup> Frankland, Bullet. de la société d'encouragement, 1863 Avril p. 231; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1306.

<sup>2)</sup> G. M. S. Blochmann, Journ. f. Gasbeleuchtung 1863 p. 213; Dingl. Journ. CLXIX p. 136.

auch im Gase sich finden mussten, wenn auch zum Theil nur in äusserst geringen Mengen, aber man nahm theils an, dass das Elavl in solchem Grade vorwalte, dass die anderen Kohlenwasserstoffe völlig dagegen zu vernachlässigen seien, theils betrachtete man die verschiedenen leuchtenden Körper als ziemlich gleichwerthig in Beziehung auf Leuchtkraft. so dass man gleiche Gewichte derselben für einander substituiren könnte, ohne das Resultat erheblich zu ändern. Nur durch solche Anschauungsweise ist es zu rechtfertigen, dass man bei den bisherigen Analysen des Leuchtgases, die doch meistens in der Absicht angestellt wurden, eine höhere Kenntniss von der Güte desselben zu gewinnen. als es durch die bis jetzt ziemlich unzuverlässige Photometrie möglich war, es völlig versäumte, die verschiedenen Gruppen ähnlich zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen und auf diese Weise wenigstens' annähernd deren wirkliche Zusammensetzung kennen zu lernen; denn die bisherige Methode der Pausch-Analyse giebt nur die Durchschnittszusummensetzung sammtlicher schweren Kohlenwasserstoffe und somit keine genügende Grundlage für eine nur irgend der Wahrheit entsprechende Berechnung. Wirklich wurde auch die Ansicht, dass die Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe nur von der absoluten Menge des darin vorhandenen Kohlenstoffes abhänge, und dass man daher die Kohlenwasserstoffe nach ihrem Kohlenstoffgehalte auf Elayl reduciren könne, von den meisten für richtig gehalten und von Manchen sogar geradezu ausgesprochen. Sie beruht hauptsächlich auf der Annahme, dass der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe sich leichter mit Sauerstoff vereinige, als der Kohlenstoff. indessen ein Irrthum, der sich auffallender Weise bis auf die neueste Zeit erhalten hat, obgleich bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts durch die Versuche von Dalton, J. Davy und W. Henry gezeigt war, dass fast genau das umgekehrte Verhältniss stattfinde. vor Kurzem durch Untersuchungen von O. L. Erdmann und namentlich von O. Kersten 1) dieser Irrthum definitiv beseitigt ist, so musste man die oben erwähnte Hypothese aufgeben; es war mithin jetzt mehr als je geboten, endlich einmal eine wirkliche Vergleichung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe auf ihren Leuchtwerth vorzunehmen.

Dass bisher noch keine Versuche in der erwähnten Richtung angestellt sind, liegt zum Theil wol daran, dass es der Photometrie an einer sicheren Grundlage fehlte, die es möglich gemacht hätte, die zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten angestellten Versuche unter einander zu vergleichen. Die bisherigen meistens gebrauchten Normalkerzen waren sehr traurige Nothbehelse für eine

<sup>1)</sup> O. Kersten, Journ. für prakt. Chemie (1861) LXXXIV p. 314.

wirkliche Normalflamme, wobei ein Fehler von 25 und selbst 50 Proc. nicht zu den Seltenheiten gehörte, und auch die Lampen, obgleich um vieles sicherer als die Kerzen, sind zu vielen Zufälligkeiten, hinsichtlich der Beschaffenheit des Oeles und des Dochtes, der Regelmässigkeit des Luftzutrittes u. s. w. unterworfen, um als hinlänglich zuverlässig zu erscheinen. Das erste Erforderniss, um bei den zu unternehmenden Versuchsreihen mit einiger Zuverlässigkeit vergleichbare Resultate zu erhalten, war daher die Herstellung einer wirklichen Normalflamme, die auch ohne grosse Schwierigkeit gelang.

Wenn man ein völlig nicht leuchtendes Gas, am besten Wasserstoffgas, mit einem genau bestimmten Verhältnisse eines chemisch reimen Kohlenwasserstoffes mischt, so hat man offenbar ein Leuchtgas von stets gleicher Beschaffenheit; lässt man ein solches Gas stets unter demselben konstanten Druck aus einer unveränderlichen kreisförmigen Oeffnung ausströmen, so hat man alle Bedingungen erfüllt, von denen die Gleichmässigkeit der Flamme abhängt, und dieselbe muss jederzeit gleiche Lichtmenge liefern. Die ohnehin sehr geringen und gegen alie übrigen Fehlerquellen völlig verschwindenden Unterschiede, welche durch die Unveränderlichkeit der Temperatur und des Barometerstandes in der Helligkeit der Flamme hervorgebracht werden, gleichen sich bei Untersuchungen von leuchtenden Gasen schon dadurch aus, dass die Normalflamme und die Untersuchungsflamme denselben Einflüssen unterliegen. Als leuchtenden Kohlenwasserstoff wählte der Verf. das Benzol, da es für diesen Zweck alle Vortheile in sich vereinigt; es ist der einzige Kohlenwasserstoff, der sich ohne grosse Schwierigkeiten in einem Zustande fast absoluter Reinheit darstellen läst; es ist dabei in beliebig grossen Mengen zu haben, und bietet die Bequemlichkeit, dass es als Flüssigkeit leicht genau abgewogen und gemessen werden kann. Das Wasserstoffgas braucht nicht chemisch rein zu sein, da das mit Zinkblech-Abfällen oder mit den reinen Sorten des gewöhnlichen käuflichen Zinks entwickelte Gas mit völlig blauer und nicht leuchtender Flamme brennt, und daher für den vorliegenden Zweck rein genug ist. Man entwickelt es aus einem continuirlich wirkenden Apparat und lässt es, nachdem es in einem Fläschchen mit Wasser gewaschen ist, durch ein Uförmig gebogenes, mit irgend einem porösen Körper, z. B. Bimssteinstücken, gefülltes Gasrohr streichen, in das man zuvor die bestimmte Menge Benzol hineingebracht hat; dieselbe war bei des Verf. Versuchen in der Regel so berechnet, dass das resultirende Gas, welches wir als Normalgas bezeichnen wollen, nur 3 Volumprocente Benzoldampf enthielt, also nicht gesättigt war. Das Gas wird in kleinen, genau ausgemessenen Gasometern mit freischwimmender, nur an einer mit Maasstab versehenen Leitstange gleitenden Glocke aufgefangen, wie sie zu den

Apparaten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes durch die Ausströmungszeit angewandt werden. Da bei denselben demnach alle mechanische Reibung fast vollständig vermieden ist, so erhält man eine völlig konstante, unter gleichmässigem Drucke brennende Flamme: denn die Gewichtsveränderung, welche die Glocke durch das Eintauchen in die Sperrflüssigkeit erleidet, macht sich erst ganz gegen das Ende hin durch etwas verlangsamte Ausströmung des Gases bemerk-Uebrigens ist es leicht, solche Einrichtung zu treffen, dass nicht nur dieser, übrigens unbedeutende, Fehler völlig vermieden wird, sondern auch der Druck beliebig verringert werden kann. Bei den von dem Verf. benutzten, ursprünglich nicht zu diesem Zwecke bestimmten Apparaten betrug der Druck 29 Millimeter Wassersäule, die Ausströmungszeit für den 31/4 Liter betragenden Inhalt der Gasometer etwa 6 Minuten, was einem Consum von etwa 11/2 Kubikfuss sächs. für die Stunde entspricht. Die kreisförmige Ausströmungsöffnung der Brenner war in einem Platinbleche angebracht; ihre Weite wurde bei Gasen von verschiedenem specifischen Gewicht so abgeändert, dass die Ausströmungsmenge in gleichen Zeiten für alle Gase nahezu die gleiche war; die unvermeidlichen kleinen, durch direkte Beobachtung gefundenen Unterschiede wurden auf diese Weise in Rechnung gebracht, dass für den Zuwachs an Ausströmungsmenge ein dreifacher Zuwachs an Leuchtkraft angenommen wurde, ein Verhältniss, das sich bei dem angewandten Drucke und innerhalb eingehaltener Grenzen der Ausströmungsmenge ziemlich übereinstimmend aus Beobachtungen an verschiedenen Gasen ergeben hatte. Es wurde auf diese Weise gefunden, dass die Leuchtkraft der verschiedenen Kohlenwasserstoffe weder ihrem Kohlenstoffgehalte, noch dem Verhältnisse zwischen dem in ihnen enthaltenen Kohlenstoffe und Wusserstoffe proportional ist. Dieselbe Menge Kohlenstoff hat im Benzol die dreifache Lichtentwickelung wie im Elayl oder ölbildenden Gase, und nahezu die anderthalbfache des Amylens, denn um dem Wasserstoffgase dieselbe Leuchtkraft zu ertheilen, die es durch 3 Volumprocente Benzoldampf erhielt, ist das dreifache Gewicht oder 27fache Volumen Elayl und das anderthalbfache Gewicht oder dem Volumen nach 1,8 mal so viel Amylendampf erforderlich. Das letztere Verhältniss ist namentlich interessant, denn da Elayl (C, H, ) und Amylen (C, H, o) procentisch genau gleiche Zusammensetzung haben, dennoch aber das Amylen den doppelten Leuchtwerth besitzt, so geht daraus aufs Deutlichste hervor, dass es durchaus unberechtigt ist, den letzteren aus der Zusammensetzung allein berechnen zu wollen; er hängt offenbar noch von anderen, zur Zeit noch nicht genauer erforschten Umständen ab. Wahrscheinlich ist es, dass die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der ein Kohlenwasserstoff sich in der Hitze der Flamme zersetzt.

dabei von grossem Einfluss ist. Es würde sich dann sehr leicht erklären, dass die in der Regel leichter zersetzbaren höheren Kohlenwasserstoffe ein stärkeres Licht geben, als die gleich zusammengesetzten niederen, und eben so, dass das sehr schwer zersetzbare Sumpfgas, trotz seines Kohlenstoffgehaltes, so überaus wenig Licht giebt. stimmter Aufschluss darüber ist jedoch hier, wie überall, nur durch experimentelle Untersuchungen zu erhalten. Nachdem somit nachgewiesen war, dass die Leuchtkraft weder von dem Kohlenstoffgehalte, noch von der procentischen Zusammensetzung der Gase allein abhängig ist, verstand es sich beinahe von selbst, dass die Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, die erforderlich ist, um die Leuchtkraft eines Gases zu zerstören, kein Maass für die letzteren sein kann. Ein einziger Versuch genügte, dies in entscheidender Weise zu zeigen. Ein aus 97 Volumen-Procenten Wasserstoff und 3 Volumen-Procenten Benzoldampf bestehendes Leuchtgas bedurfte zur Entleuchtung nur 0.8 seines Volumens atmosphärische Luft, ein anderes Gas von gleicher Leuchtkraft, aber aus 27 Proc. Elayl und 73 Proc. Wasserstoff bestehend, erforderte 2,4 Volumina Luft, also die dreifache Menge. Auf diese Weise kann also im günstigen Falle nur annähernd der Kohlenstoffgehalt, nie aber die Leuchtkraft gemessen werden.

Es blieb nur noch übrig, den Einfluss der nichtleuchtenden brennbaren Gase auf die Leuchtkraft der leuchtenden Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Man scheint bisher angenommen zu haben, dass die Beschaffenheit der nicht leuchtenden Theile des Leuchtgases keinen besonderen Einfluss auf die Helligkeit der Flamme habe, obgleich eine einfache Betrachtung zeigt, dass die grossen Unterschiede in dem Luftverbrauch und in der Flammentemperatur, die durch sie bedingt werden, kaum ohne Wirkung auf den Leuchteffekt sein könne. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass gleiche Mengen Benzol zu gleichen Mengen von Kohlenoxydgas, von Wasserstoff und von Sumpfgas gefügt wurden, und die dadurch entstandenen Leuchtgase unter gleichem Druck aus Brennern von solcher Weite ausströmten, dass die Ausströmungsmengen in der Zeiteinheit die gleichen waren. Hierbei muss man jedoch berücksichtigen, dass gleicher Druck auf die Flammen der Gase von verschiedenem specifischen Gewichte nicht den gleichen Einfluss ausübt. Bei allen Leuchtgasen wird zwar bis zu einer gewissen Grenze der Lichtessekt gleicher Volumina mit der Abnahme des Druckes wachsen, da die mechanische Mengung mit der umgebenden Luft um so stärker ist, je stärker der Druck; diese Anwendung wird aber bei verschieden schweren Gasen sehr verschie-Je schwerer das Gas, desto stärker die Mengung mit Luft. desto ungünstiger also die Einwirkung stärkeren Druckes. Dies zeigte sich sehr deutlich bei den Versuchen, indem reines Kohlenoxydgas mit 3 Volumen-Procenten Benzol, welche Mischung fast dasselbe spec. Gewicht hat, wie die atmosphärische Luft, bei 29 Millimeter Druck und der gleichen Ausströmungsmenge wie die anderen Gase überhaupt, gar nicht mehr brannte. Es wurde daher mit der gleichen Menge Wasserstoffgas gemischt und so dem Versuche unterworfen; es ergab 0,72 der Leuchtkraft, welche mit eben so viel Benzol versetztes Wasserstoffgas entwickelte.

Sumpfgas dagegen, ebenfalls mit 3 Volum-Frocenten Benzol versetzt, gab in zwei Reihen von Versuchen, das eine Mal im Mittel 2.13. das andere Mal 2.20 mal so viel Licht wie das Normalgas. Sumpfgase die gleiche Leuchtkrast zu ertheilen, wie Wasserstoff durch 3 Volum-Procente Benzol erhielt, war nur 1 Volum-Procent. Benzol erforderlich. Dass ein solcher Unterschied stattfindet, ist leicht erklärlich. Um ein Volumen Wasserstoff oder Kohlenoxyd zu verbrennen, ist 1/2 Volumen Sauerstoff oder 21/2 Volumen Luft erforderlich, für ein Volumen Sumpfgas dagegen das Vierfache dieser In Folge davon ist die Flamme des Sumpfgases sehr viel grösser und dem entsprechend der Theil des Gases, der unsichtbar im äusseren Mantel der Flamme verbrennt, weit geringer als bei den anderen Gasen. Dass demnach die Leuchtkraft nicht um das vierfache oder mehrfache stärker ist, als beim Wasserstoff, sondern nur um das 2-8 fache, ist jedenfalls Folge der geringen Flammentemperatur, welche das Sumpfgas in atmosphärischer Luft erzeugt. Die Flammentemperaturen (für sofortige vollständige Verbrennung mit atmosphärischer Luft berechnet) sind nämlich für Kohlenoxydgas 32510, für Wasserstoff 31060, für Sumpfgas 25390. Man erkennt diesen Unterschied sofort an dem Aussehen der Flammen; die Flamme des Kohlenoxydes und des Wasserstoffes mit Benzol ist klein, aber blendend weiss, die des Sumpfgases mit Benzol gross und gelb. Dass das Kohlenoxydgas trotz der höheren Flammentemperatur ein ungünstigeres Resultat gab als Wasserstoff, rührt offenbar von der nachtheiligen Einwirkung des starken Druckes her. Man darf überhaupt nicht vergessen, dass obige Zahlen nur für den Druck von 29 Millim. Wassersäule gelten; bei geringem Drucke würden sich wahrscheinlich etwas günstigere, bei hoherem ungünstigere Resultate für Kohlenoxyd und Sumpfgas ergeben. Aber selbst bei gleichem Drucke darf man nicht mit Bestimmtheit annehmen, dass sich die Gase genau in der Weise in Gemengen aus mehreren derselben verhalten werden, wie sie es für sich allein thun. Es scheint, dass in solchen Gemengen das Sumpfgas noch günstiger wirkt, wie für sich allein. Ein Gasgemenge, z. B. aus 50 Proc. Sumpfgas, 30 Proc. Wasserstoff und 20 Proc. Kohlenoxydgas bestehend, und mit so viel Benzol versetzt, wie nach den gefundenen Verhältnissen erforderlich gewesen wäre (nämlich 2,6 Volu-

men-Procent), um ihm gleiche Leuchtkraft zu geben, welche eine Mischung aus 3 Proc. Benzol und 97 Proc. Wasserstoff oder 1 Proc. Benzol und 99 Proc. Sumpfgas besitzt, gab nicht das gleiche, sondern das 1,4fache Licht, wie diese. Wahrscheinlich wirkte die Erhöhung der Flammentemperatur in höherem Maasse günstig, als die Verkleinerung der Flamme ungünstig wirkte, denn der ungünstige Druck konnte hier nicht von Einfluss sein, da das specifische Gewicht der verschiedenen Gemenge nahezu gleich war. Es möchte sonach ausserordentlich schwer, wo nicht unmöglich sein, eine theoretische Leuchtkraft für ein beliebiges Gasgemenge selbst nur für eine bestimmte Form der Flamme und einen bestimmten Druck im Voraus zu berechnen. Jedenfalls aber geht aus obigen Versuchen unzweifelhaft hervor, dass auch die Zusammensetzung der nicht leuchtenden Gase von grossem Einfluss auf die Lichterzeugung ist. Dies ist in so hohem Maasse der Fall, dass man von einem gewissen Gesichtspunkte aus berechtigt ist. die paradoxe Behauptung aufzustellen, dass es Steinkohlengase geben kann, die ihre Leuchtkraft in grösserem Maasse ihrem Gehalte an Sumpfgas, als dem an leuchtenden Kohlenwasserstoffen verdanken, insofern nämlich als in dem Falle, dass man das Sumpfgas durch Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas ersetzte, die resultirende Mischung aus leuchtenden Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Kohlenoxyd eine eben so schwache oder noch schwächere Leuchtkraft haben würde, als dem ursprünglichen Gase nach Entfernung der höheren Kohlenwasserstoffe bleibt.

## b) Heizung.

## Torf und Holz.

F. Versmann<sup>1</sup>) liess sich eine Methode der Herstellung von comprimirtem Torf<sup>2</sup>) patentiren. Sie besteht darin, dass man dem Torf mit 40—80° Wasser in einem mit Hilfe eines Ventilators auf 150° C. erhitzten Vortrockenhause auf einem endlosen Bande oder durch gelindes Pressen gegen 20 Proc. Wasser entzieht und denselben hierauf in einem Trichter von Eisen mittelst eines dicht anschliessenden, mit stählernen Schneiden versehenen Conus zerschneidet, wobei das Feine in langen Fäden aus den Oeffnungen der Trichterwände hervorquillt, auf einen rotirenden Tisch fällt und von hier in

<sup>1)</sup> F. Versmann, Ucber die Herstellung von condensirtem Torf etc.; Hannover, 1862, Gebr. Jänecke (daraus im Auszuge Polyt. Centralbl. 1863 p. 974 und Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 139).

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859 p. 672; 1860 p. 618.

eine Formmaschine gelangt. Bei diesem Verfahren werden die röhrenformigen Gefässe des Torfes zerstört, welche mit grosser Hartnäckigkeit das Wasser zurückhalten, und deren Elasticität jedem äussern Drucke kräftig widersteht, so dass das Wasser durch Compression des Torfes allein nicht völlig zu entfernen ist. Wollte man die zerkleinte und geformte Torfmasse jetzt sofort einer trockenen Wärme aussetzen, wie dies gewöhnlich geschieht, so würde die Aussenseite rasch erhärten und beim Durchbruche der Wasserdämpfe aus dem Innern zerrissen werden, wodurch Festigkeit und Dichtigkeit des Torfes Man wendet deshalb zweckmässiger neben trockner Wärme auch feuchte an, indem man ausser heisser Luft eine gewisse Quantität Wasserdampf in die Trockenhäuser (lange, niedrige, massive Gebäude mit gewölbten Decken) leitet. Ist dann der Torf dieser feuchten Hitze, bei welcher seine Aussenseiten stets weich bleiben, einige Stunden ausgesetzt, so ist die ganze Masse der einzelnen Torfstücke durch und durch erwärmt und es wird jetzt nur noch heisse Luft allein zugeleitet. Die aus den Torfstücken austretende Feuchtigkeit genügt dann allein, die Oberfläche genügend weich zu erhalten und Risse in ihr zu verhüten.

Der Torf wird, nachdem er die Formmaschine verlassen, auf kleine Wagen geladen, welche aus mehreren auf einander gesetzten Rahmen bestehen, deren unterster auf 4 niedrigen Rädern ruht. Auf Schienengleisen gelangen die Wagen in die Trockenkammer und von hier in die Vorrathsschuppen. Der so getrocknete Torf ist nicht hygroskopisch, und seine Leistungsfähigkeit hängt natürlich von der Güte des Rohtorfes ab. Indessen liefert jede mittlere Qualität des letzteren ein im Heizwerthe guten Steinkohlen nicht nachstehendes Präparat.

Die Zuführung von heisser Luft in die Trockenhäuser, in welchen der Torf 1—2 Tage bleibt, geschieht mittelst eines Davison'schen Ventilators (steam-heat-diffuser). Ein Ventilator ist von einem spiralförmig gewundenen Röhrensystem umgeben, in welches der bis dahin nutzlos fortgehende gebrauchte Dampf der Dampfmaschine geleitet wird. Das Ganze ist in einem Kasten eingeschlossen. Die durch den Ventilator fortgetriebene Luft geht zwischen den Röhren durch und wird so leicht und ohne alle Kosten auf 30°C. erwärmt. Man schafft mittelst des Apparates pro Minute an 2000 Kubikfuss auf 30°C. erwärmter Luft ins Trockenhaus, und für 2 solcher Häuser mit zusammen 14,000 Kubikfuss Inhalt genügt ein Ventilator. Nachdem der Torf 36—40 Stunden lang bei niedriger Temperatur getrocknet ist, wird derselbe mittelst eines Davison'schen Ventilators 6—8 Stunden mit bis auf 150°C. erhitzter Luft so weit getrocknet, dass er nur noch 10 Proc. Wasser erhält. Die stärker erhitzte Luft

erhält man in einem von Aussen erhitzten Röhrensystem. Es liegen in der erwähnten Broschüre Zeugnisse bewährter Fachmänner vor, welche bestätigen, dass der nach der sehr rationellen Methode von Versmann erzeugte verdichtete Torf sich nicht nur für Stubenheizung und alle ähnlichen Zwecke, sondern auch besonders zur Torfgasfabrikation, zum Lokomotiv- und Hohofenbetrieb eignet. Der Direktor der Creevelea-Eisenwerke in Irland, E. G. Murrall¹) theilt mit, dass Torfkohle, aus nach Versmann's Methode präparirtem Torf dargestellt, ein besseres Eisen lieferte, als Holzkohlen und Cokes, auch zum Schmelzen einer Tonne Eisen nicht mehr Torfkohlen erforderlich waren, als bisher Kokes. Die Festigkeit des Roheisens war um 40 Proc. grösser, als die des ordinären schottischen Roheisens.

Jacobi<sup>3</sup>) sagt in seiner bereits Seite 674 angeführten Abhandlung über den Torf, dass nach einer principiell ähnlichen Methode, wie die von Versmann ist, sich der Torf von Wasiljewskoe behandeln lässt.

D. Brunton 8) theilt über die irländische Torfbereit ung Folgendes mit: Er giebt an, dass in Grossbritannien nicht weniger als 6 Millionen Acres (à 1,58 Morgen) mit Torf in einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 12 Fuss bedeckt seien, und dass, da man circa 3600 Tonnen oder 72,000 Centner getrockneten Torf vom Acre gewinnen könne, mindestens 21,600 Millionen Tonnen Torf in England disponibel wären, die auf Tausende von Jahren ausreichten. Es handle sich nur um eine einfache und wohlfeile Trocknung und Verdichtung des Torfes. Das in Sligo angewendete Verfahren, mittelst dessen man so festen Torf und Torfkoks erzielt, dass damit ausgezeichnetes Eisen erblasen werden konnte, besteht in Folgendem. Der gegrabene Torf wird in einen Rumpf am oberen Theile der Maschine gehoben, von wo er auf ein Metallsieb mit dicht stehenden Löchern von 1/2 Zoll Durchmesser fällt. In diesem Behälter arbeitet eine archimedische, senkrecht stehende Schraube, welche den Torfbrei in wurmförmigen Fäden durch die Löcher des Siebes treibt, während die Wurzeln und gröberen Fasern durch eine weitere Oeffnung herausgenommen werden. Die durchgetriebene Torfmasse gelangt in einen mit Dampf geheizten Raum, verliert einen Theil ihres Wassers und fällt dann auf ein endloses Band, das sie nach einer einfachen Ziegelmaschine schafft, wo sie verdichtet und in die nöthigen Ziegel-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1863 p. 35.

Jacobi, Dingl. Journ. CLXVIII p. 295; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 372.

<sup>3)</sup> D. Brunton, Dingl. Journ. CLXVII p. 468; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 213.

formen gebracht wird. Durch langsame Austrocknung zieht sich die Torfmasse noch mehr zusammen und erlangt zuletzt fast dieselbe Dichtigkeit und Härte wie Steinkohle. Man sieht auch hier das einzig richtige Princip der Torfbereitung mit Erfolg angewendet, d. h. nach Absonderung der Wurzeln und Zerstörung des natürlichen schwammigen Gefüges der natürlichen Zusammenziehung der Torfmasse die Verdichtung überlassen.

Alex. Müller<sup>1</sup>) hat eine lesenswerthe Abhandlung über den Torf als Brennmaterial veröffentlicht, welche die Bildung der Torfmoore, die Bereitung des Brenntorfes und des Presstorfes und die Trocknung des Torfes umfasst.

G. Thenius<sup>2</sup>) hat eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht über das Bier-oder Stirlinger Moos bei Lambrechtshausen in Salzburg und dessen industrielle Ausbeutung. Die Arbeit enthält Bestimmungen des Brennwerthes des Biermoostorfes, chemische und technische Untersuchung desselben (100 Th. bei 1000 getrockneter Torf gaben 5,20 Th. Theer; 100 Th. wasserfreien Theers ergaben:

Leichtes Oel	16
Schweres Oel	30
Schmieröl	15
Rohe Paraffinmasse	12,5
Asphalt	16
Gase und Verlust	10,5
	100,0

Bei wiederholter Destillation und Reinigung ergaben 100 Th.

Leichtes Oel	8
Schweres Oel	20
Schmierül	10
Paraffin	1

100 Th. Torf gaben 496 engl. Kubikfuss Gas), Versuche über Herstellung von condensirtem Torf, die Torfkohlenfabrikation, Verarbeitung der Produkte der Torfdestillation (leichtes Torfol, Solaröl, Paraffin und Paraffinkerzen, Holzgeist, Ammoniak, essigsaurer Kalk, Torfkreosotöl, Russ, Anilin), Kostenanschläge.

Ueber die Ermittelung der Zusammensetzung des Torfes liegen ferner einige Arbeiten vor, so von R. Hoffmann<sup>3</sup>) (in Prag), welchem böhmischer, belgischer und holländischer Torf vorlag, und

<sup>1)</sup> Alex. Müller, Chem. Ackersmann 1862 Nr. 3 p. 165-181.

<sup>2)</sup> G. Thenius, Dingl. Journ. CLXIX p. 363; CLXX p. 236 u. 961.

<sup>3)</sup> R. Hoffmann, Journ. f. prakt. Chemie LXXXVIII p. 206; Chem. Centralbl. 1863 p. 522; Bullet. de la société chim. 1863 p. 428.

von F. Rhien, G. Feichtinger und L. Büller<sup>1</sup>), welche den theoretischen Brennwerth der in München üblichen Torfsorten bestimmten.

John Percy<sup>2</sup>) giebt in seiner Metallurgie eine ausführliche und kritische Schilderung der Holzverkohlung.

W. Brix<sup>3</sup>) berichtet über die Untersuchung eines überständigen angestockten Kiefernholzes auf seine Heizkraft. Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

## Literatur.

Die rationelle Torfverwerthung von Dr. Ernst Schenck zu Schweinsberg. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1863.

Ein Leitfaden für die Anlage von Torfdarr- und Torfverkohlungsöfen, und für die Construktion von Torfverdichtungsmaschinen, mit einem Vorwort von Direktor Karmarsch.

### Stein- und Braunkohle.

Struve 4) hat eine Untersuchung der Braun- und Steinkohlen aus dem Küstengebiete des nördlichen Theiles des stillen Oceans geliefert.

John Percy<sup>5</sup>) giebt in seinem Handbuche der Metallurgie eine ausführliche Monographie über Steinkohlen und Koksbereitung, die wol zu dem Besten zu rechnen ist, was je über den betreffenden Gegenstand geschrieben worden ist.

De Marsilly<sup>6</sup>) stellte Versuche an über die Wirkung der Lösungsmittel auf die Steinkohle und fand, bei Anwendung von Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, dass die

<sup>1)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 206.

<sup>2)</sup> John Percy, Metallurgy, London 1861, Vol. I p. 107-143 (in der von Fr. Knapp besorgten deutschen Ausgabe, Braunschweig 1862 p. 125-159).

<sup>3)</sup> W. Brix, Verhandl. des Vereins zur Beförderung d. Gewerbsleisses in Preussen 1863 p. 48; Dingl. Journ. CLXIX p. 118; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1390.

<sup>4)</sup> Struve, Bulletin de l'Academie de St. Petersburg IV p. 337.

<sup>5)</sup> John Percy, Metallurgy, London 1861, Vol. Ip. 78-106; 144 bis 196 (in der von Fr. Knapp besorgten deutschen Ausgabe, Braunschweig 1862 p. 96-125 und 159-210).

<sup>6)</sup> De Marsilly, Annal. de chimie et de phys. (3) LXVI p. 167; Dingl. Journ. CLXVII p. 23.

Wirkung der Lösungsmittel nur zwischen den mageren Steinkohlen und den anderen Steinkohlen einen charakteristischen Unterschied herausstellt, indem sie auf erstere nicht wirken, während sie auf letztere wirken; sie ziehen aus denselben kleine Mengen von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus, nämlich einen gefärbten und einen ungefärbten, von denen ersterer dichter ist als letzterer. Beide zersetzen sich bei ungefähr 180°, wobei sie einen Holzessiggeruch verbreiten und einen Kohlenrückstand hinterlassen.

Grundmann1) stellte Versuche an über die Verwitterung der Steinkohlen, die zu folgenden Resultaten führten: a) Das spec. Gewicht der Kohlen hat sich nicht verändert, während der Gehalt an hygroskopischem Wasser um Weniges zugenommen hat. b) Bei Zunahme des Aschengehaltes erlitten Kleinkohlen nach 9monatlicher Lagerung an 58 Proc. Gewichtsverlust durch Verwitterung, indem durch Eintritt eines Verwesungsprocesses gasförmige Produkte entweichen; namentlich nimmt der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt, weniger der Wasserstoffgehalt ab. Durch Oxydation des Schwefelkieses kann eine Gewichtszunahme stattfinden, welche aber durch den Verlust an organischen Bestandtheilen weit aufgewogen wird. Die Erhöhung der Temperatur in grossen Haufen befördert die Verwitterung, desgleichen die Einwirkung atmosphärischer Niederschläge. Stückkohle verwittert weniger leicht als Steinkohle. c) Die procentische Zusammensetzung der aschenfreien Bestandtheile ist bei rohen und verwitterten Kohlen nahe dieselbe, wegen höheren Aschengehaltes haben aber letztere einen geringeren Brennwerth. Wenn man in der Praxis mit einer ziemlich verwitterten Kohle im Allgemeinen dieselben Brennwerthe erreicht, wie mit frischen, so hat dies darin seinen Grund, dass von den ersteren aschenreicheren in der Regel weniger Unverbranntes durch den Rost fällt, als von aschenarmen Kohlen, letztere auch wegen backenderer Eigenschäften die Aufmerksamkeit des Heizers mehr in Anspruch nehmen, als verwitterte, welche an backender Eigenschaft verloren haben. d) Zur möglichsten Verhütung von Verwitterungsverlusten empfiehlt es sich in der Praxis, die Kohlen lufttrocken in mit Luftzügen im Innern versehene Haufen zu bringen und diese durch ein Dach gegen atmosphärische Niederschläge zu schützen.

Koksöfen. Die Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 2) bringt eine Beschreibung der Koksöfen nach dem System von

<sup>1)</sup> Grundmann, Preuss. Zeitschrift für Berg-u. Hüttenwesen 1862 X p. 326; Berg. u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 272; Journ. f. Gasbeleuchtung 1863 p. 247; Dingl. Journ. CLXIX p. 320; Polyt. Centralbl. 1864 p. 1153.

<sup>2)</sup> Oesterreich, Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1863 Nr. 52; Polyt. Centralbl. 1864 p. 383.

Gobi (in Seraing). Bei diesem Ofen werden die durch den Koksprocess producirten Gase zum Zwecke der Erreichung einer die Verkokung befördernden Temperatur im Ofen selbst verbrannt. — Bei dem Ofen von Smith und Swinnerton<sup>1</sup>), der zum Verkoken schwefelreicher Steinkohlen dient, ist das Charakteristische, dass man, sobald die Kohlen glühen, mittelst eines Kanales einen starken Luftstrom durch die Kohlen saugen lässt, wodurch der Schwefel verbrennt. Barré<sup>2</sup>) giebt in einem Reiseberichte eine Schilderung der Koksöfen in Belgien und Preussen und beschreibt hauptsächlich unter den ausschliesslich zur Koksbereitung dienenden Oefen den von Appolt<sup>3</sup>) und unter den Oefen, bei welchen nebst Koksbereitung Gewinnung von Theer und Ammoniaksalzen stattfindet, den Knab'schen Ofen (wir kommen auf den letzteren im nächsten Berichte zurück).

Gaultier de Claubry 4) berichtet über das Etablissement der Société de carbonisation de la Loire bei St. Etienne, in welchem Koks hergestellt und die flüssigen und gasförmigen Produkte der Destillation mit verwerthet werden. Direkt als Brennmaterial benutzt, hängt der Wirkungsgrad der Steinkohle hauptsächlich von der Menge und der Beschaffenheit der aschengebenden Bestandtheile ab. Der Destillation unterworfen, liefert sie Gase, zahlreiche condensirbare Produkte und Kokes in einem Verhältniss und von einer Beschaffenheit, welche von sehr vielen speciellen Bedingungen abhängt; letztere müssen sich den Zwecken anpassen, welche man bei der Zersetzung der Kohle durch die höhere Temperatur erstrebt. Ohne uns auf die Details der Leuchtgaserzeugung einzulassen, genügt es uns zu sagen, dass der dabei als werthvoller Rückstand erzeugte Koks zu den meisten metallurgischen Processen und zum Heizen von Lokomotiven unbrauchbar ist. Diese ungünstigen Eigenschaften sind eine Folge der Destillation, durch welche er entstanden ist. hohen Temperatur, welcher sie rasch und plötzlich ausgesetzt wird, liefert die Steinkohle einen Koks, welcher nicht die für manche metallurgische Operation unumgänglich nothwendige Festigkeit besitzt, schwarz aussieht, porös und zerreiblich ist, und deshalb im Allge-

<sup>1)</sup> Smith und Swinnerton, Technologiste 1863 p. 249; Polyt. Centralbl. 1863 p. 744.

<sup>2)</sup> Barré, Annal. des mines (6) IV p. 1; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1864 p. 48.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 433. (Beschreibungen des Appolt'schen Koksofens und anderer Koksösen finden sich in J. Percy, Metallurgy, Vol. Ip. 165 und in der deutschen Ausgabe Bd. Ip. 185.)

<sup>4)</sup> Bulletin de la société d'encouragement 1862 p. 581; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 282; Polyt. Centralbl. 1863 p. 317.

meinen nur als Brennmaterial für den häuslichen Bedarf gebraucht werden kann.

Demnach fabricirte man bis vor ganz kurzer Zeit den für metallurgische Zwecke, eben so wie zu Heizung von Lokomotiven bestimmten Koks nur in Oefen mit verlorner Flamme. Allein wenn man bedenkt, dass das mittlere Ausbringen an Koks aus einer guten Steinkohle kaum 70 Proc. beträgt, also 30 Proc. nutzlos verloren gehen. musste man da diesen Verlust nicht sehr beklagen und den Zeitpunkt herbeiwünschen, wo es der Industrie gelingen würde, sowol Koks von entsprechender Qualität zu erzeugen, als auch zugleich die mannigfachen Destillationsprodukte zu gewinnen, welche bisher gänzlich verloren gingen? Dieses Problem ist ietzt gelöst, aber, wie in allen ähnlichen Fällen, nur nach Ueberwindung grosser Schwierigkeiten und nach bedeutenden finanziellen Opfern. Ein grosses Werk, in einem Hauptkohlendistrikte belegen, in welchem die Communikation durch zahlreiche Eisenbahnen sehr erleichtert ist und wo die metallurgische Industrie zahlreiche Etablissements ins Leben gerufen hat, betreibt die Verkokung in höchst vollkommener Weise mit Hilfe von Apparaten, welche es möglich machen, alles Das, was bei der gewöhnlichen Fabrikationsweise nutzlos verloren geht, zu sammeln und zu Gute zu Das Verdienst der ersten Begründung der neuen Fabrikationsweise gebührt Knab, allein zu wirklich vortheilhaften Betriebsresultaten ist man erst nach vielen zahlreichen Versuchen gelangt.

Um sowol die Wichtigkeit des Processes, so wie die Schwierigkeiten, welche seiner praktischen Durchführung im Wege standen, und die Vortheile, welche seine Anwendung gewährt, richtig würdigen zu können, ist es nothwendig, sich zuvörderst über die Zwecke, um deren Erreichung es sich handelt, klar zu werden. In geschlossenen Gefässen destillirt, liefert die Steinkohle Gase, welche, mit Ausnahme der Kohlensäure, brennbar sind und als solche die zur Verkokung selbst nötbige Temperatur erzeugen können; ferner Flüssigkeiten, welche eine grössere oder geringere Menge ammoniakalischer Salze enthalten, und endlich Produkte, die unter dem Namen Theer bekannt sind, ein caput mortuum, aus welchem man jetzt zahlreiche Körper gewinnt, welche in der Industrie grosse Bedeutung gewonnen haben, unter ihnen das Benzol, welches für die Färberei und Zeugdruckerei so wichtig geworden ist. Der Koks, welcher als Rückstand in den Destillationsgefässen zurückbleibt, ist einer der nützlichsten Brennstoffe, wenn er gewisse Eigenschaften besitzt, die er aber nur unter gewissen Bedingungen erhält. Theoretisch scheint es ausserordentlich einfach zu sein, auf eine solche Weise zu arbeiten, dass man alle entweichenden Gase auffängt und dabei nur gute und werthvolle Produkte erzeugt. In der Praxis ist dies aber sehr schwierig,

und wenn es sich nur darum handelte, mit mehr als 80 Oefen, welche in 24 Stunden 150 Tonnen Kohle verkoken, zu arbeiten, die flüchtigen Produkte zu sammeln, zu reinigen und in solche Erzeugnisse überzuführen, wie sie die Industrie begehrt, so würde dies genug sein, weshalb Einrichtung und Fabrikationsmethode eines derartigen Werkes beschrieben zu werden verdienen.

Der Koks für metallurgische Zwecke muss bart, glänzend und vollkommen compakt sein, eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen das Zerdrucken besitzen und möglichst wenig aschengebende Bestandtheile enthalten. Um dies Letztere zu erreichen, müssen die Kohlen aufbereitet werden. Im Marais bedient man sich zu dem Zwecke einer sehr vollkommenen Kohlenwäsche. Die Kosten dieser Aufbereitung sind unbedeutend, und da mehrere Eisenbahnverwaltungen für Koks mit dem geringsten Aschengehalt - derselbe darf nicht grösser sein als 4 Proc. - einen verhältnissmässig höheren Preis bezahlen, so hat man durch die Aufbereitung noch einen reellen Gewinn. Der Koks für die Hohöfen darf schon bis 12 Proc. Asche enthalten: für seine Darstellung wendet man eine modificirte Aufbe-Die Kohle wird einer Separirtrommel übergeben von 0.004 Meter Maschenweite, 3,50 Meter Länge und 0,60 Meter Durchmesser, welche circa 40 Touren in der Minute macht und in 10 Arbeitsstunden 70 Tonnen Kohle verarbeitet. Die ganz feine Kohle enthält nur sehr wenig fremdartige Bestandtheile; sie wird gesondert von der gröberen Kohle, welche die ganze Trommel durchlaufen hat. rogleich der Wäsche vermittelst Setzsieben unterworfen, während die gröbere Kohle erst zwischen Walzen zerkleint und sodann der Setzarbeit überliefert wird; aus dieser letzteren Sorte resultirt der aschenreichere Koks.

Gehen wir jetzt zur Destillation selbst über: Die ganz geschlossenen Oesen sind 7 Meter lang und 2 Meter breit. Früher wurden sie ganz aus seuersesten Steinen gebaut; jetzt werden diese einzig zur Herstellung der Osenschle verwandt. Dieselbe wird durch die abgehende Flamme erhitzt und es lausen zu dem Zwecke zahlreiche Kanäle unter ihr her. Ansänglich machte man diese Sohle 0,20 Meter dick, und sie war deshalb schwer zu erhitzen, jetzt ist sie nur 0,08 Meter stark, genügt dabei vollkommen und erspart gegen früher eine Menge Brennmaterial. Die Kanäle von jedem Osen minden in einen grossen gemeinschastlichen Sammelkanal, welcher alle Verbrennungsprodukte in eine am Ende jeder Osenreihe besindliche grosse Esse führt. Die beiden schmalen Seiten des Osens sind ganz ossen, werden aber beim Betriebe durch eiserne Thore dicht verschlossen. Die Osenschle ist von vorn nach hinten etwas geneigt, um das Ausladen zu erleichtern; die Decke des Osens wird durch ein slaches

Gewolbe gebildet, dessen Scheitel 1 Meter über der Sohle liegt. Die Gase und sonstigen fluchtigen Destillationsprodukte entweichen durch Abführungskanäle, welche in einen Hauptkanal münden, welcher durch ein beständig erneuertes Wasserbad gekühlt wird. Die condensirten Produkte fliessen mit Hilfe von Hebern in die dazu bestimmten Reservoirs, während die Gase, nachdem sie von allen condensirbaren Produkten befreit sind, durch Exhaustoren stetig weggesogen werden. Diese Exhaustoren wirken aber wie eine Saug - und Druckpumpe und blasen die Gase wieder in die Oefen, nämlich unter einen Rost, auf welchem etwas Kohle brennt, um ihre Entzündung zu veranlassen. Die entzündeten Gase streichen dann unter der Ofensohle her und er-Im Gewölbe eines ieden Ofens befindet sich noch eine andere Oeffnung zum Laden der Oefen; dies geschieht mit Hilfe von Sturz-Waggons. -- Wenn die Verkokung beendet ist -- dies erkennt man dann, wenn nach Schliessung des Gas-Abführungskanals kein Rauch mehr durch die Ritzen der Thure entweicht -, so entladet man den Ofen, indem man die ganze compakte Koksmasse mit Hilfe einer vor der Ofenreibe hin und her schiebbaren Dampfwaschine hinausdrückt. Den ausgeladenen Koks lässt man unter einer Decke von Koksstaub erkalten. Was den Hauptkanal betrifft, durch welchen die flüchtigen Produkte entweichen, so lag er anfänglich unter der Erde, allein damit waren viele Missstände verknüpft, indem man gar nicht bemerken konnte, ob und wo Gase entwichen; man hat ihn deshalb jetzt vollständig frei gelegt. Was ferner die Verbrennung der Gase anlangt, so gelangten sie früher durch eine volle Röhrenöffnung in den Ofen, verbrannten dabei nicht vollständig und es wurde daher immer noch ein Nuchheizen nöthig. Jetzt lässt man sie durch eine ringformige Oeffnung einströmen; durch das Centrum dieses Ringes strömt dann atmosphärische Luft ein und bewirkt eine sehr vollständige Verbrennung der Gase. Bei der Verkokung von Stückkohlen erhielt man, obwol man sehr viel Sorgfalt dabei anwandte, immer nur einen wenig compakten, zu metallurgischen Zwecken und zur Lokomotivheizung nicht geeigneten Koks, dessen Oberfläche schwarz und bla-Mit Hilfe des Waschens und Setzens erhielt man aus gröberen Kohlen schon bessere Koke, allein immer war die Oberfläche noch schwarz und blasig. Eine geringe Modifikation in dem Chargiren der Oefen hat diesen Uebelstand beseitigt: man bedeckt nämlich die Kohlen mit einer schwachen Decke von Koksstaub, wodurch die ganze Masse die gewünschte Beschaffenheit erhält. Die Erhöhung der Temperatur durch die vollständigere Verbrennung der Gase hat nicht allein auf eine bessere Koksqualität hingewirkt, sondern man hat auch Theer dabei erhalten, welcher eine grössere Menge Benzin ent-Dies ist ein sehr wichtiger Umstand, wenn man den hohen

Preis dieses Körpers und der verschiedenen daraus darstellbaren Verbindungen berücksichtigt. Da die Oefen zwei gegenüberliegende Oeffnungen haben von der gleichen Breite wie der Ofen selbst. so kann man durch einen auf die ganze Masse ausgeübten Druck in der Richtung der Neigung der Ofensohle die Kokes in einem Block hinausschieben, und sie vor dem Ofen erkalten lassen. Das Drücken muss langsam geschehen, bis die Masse, welche fest auf der Sohle sitzt, zum grössten Theile draussen ist und nun durch ihr eigenes Gewicht auf der vor dem Ofen befindlichen geneigten Ebene herunter-Da der Koksblock glühend herauskommt, so würde ein beträchtlicher Verlust durch theilweises Verbrennen in der freien Luft stattfinden; er muss deshalb gelöscht werden. Dies geschah früher durch Aufgiessen von Wasser, allein dadurch wurde er schwarz und zerreiblich und man hatte dabei grossen Verlust. Jetzt bedeckt man ihn mit einer Decke von Koksstaub und lasst ihn darunter 48 Stunden Dabei büsst er nichts an Qualität ein.

Das Entladen der Oefen durch Menschenhände war früher eine schwierige und langwierige Arbeit; jetzt leistet die Druckmaschine, welche durch eine lokomobile Dampfmaschine bewegt wird, ausgezeichnete Dienste, obschon wir bei unserer Anwesenheit den Direktor noch auf eine zweckmässige Verbesserung daran aufmerksam zu machen Gelegenheit hatten. Diese ist jetzt schon angebracht und besteht darin, dass man die Maschine so eingerichtet hat, dass sie zugleich bei beiden parallel neben einander liegenden Ofenreiben wirken kann.

Oben wurde erwähnt, dass zwischen den Oefen und den Gasrecipienten, aus welchen die Gase wieder in den Ofen gelangen sollen, sich Exhaustoren befänden, welche die Funktionen einer Saug- und Druckpumpe ausübten, und welche einem wesentlichen Mangel in dem älteren Knab'schen System abhelfen. Diese bestehen in einem Reservoir, in welchem sich zwei Glocken befinden, die in mit Wasser gefüllte Kästen tauchen und abwechselnd sich heben und senken. Man weiss, dass das Leuchtgas in den Condensationsapparaten den Theer und die ammoniakalischen Salze nur unvollständig absetzt. Bei der Masse von Kohlen, die man im Marais auf einmal verarbeitet, würde demnach in den zur Ofenheizung dienenden Gasen leicht ein grosser Theil dieser Produkte zurückbleiben, deren Gewinnung doch so sehr vortheilhaft ist. Um dies zu vermeiden, wendet man folgende Condensationsvorrichtungen an: Man lässt die Gase von unten nach oben durch gusseiserne Cylinder streichen, welche mit Koksstückchen angefüllt sind; über den Cylindern befindet sich eine fein durchlöcherte Platte, durch welche beständig kaltes Wasser strömt; sodann werden sie in einen andern grössern, gleichfalls vertikal stehenden Cylinder geleitet, in welchem sich 500 Bleiröhren von 0,01 Meter Durchmesser befinden, die fortwährend durch Wasser gekühlt werden; jetzt erst werden sie zu den Koksöfen geleitet.

Die Condensationsprodukte bestehen, wie die auf den Gasanstalten, in ammoniakalischen Flüssigkeiten und Theer, welcher auf dem Werke selbst weiter verarbeitet wird. Derselbe wird in Blechkesseln destillirt. Aus den Kesseln gelangen die Destillationsprodukte in Schlangenröhren, von wo sie in geschlossene Kästen abfliessen, welche durch eine vertikale, nicht ganz den Boden erreichende Scheidewand getheilt sind; hierdurch wird es möglich, die öligen Produkte von den ammoniakalischen Flüssigkeiten getrennt zu sammeln.

Die Oele werden hierauf in anderen Retorten destillirt und liefern Produkte von 25 und 22 Grad Concentration. Die ersteren werden mit Hilfe eines Durchrührers mit 5 bis 6 Proc. Schwefelsäure versetzt und gewaschen und nachher rektificirt, um das Benzol zu gewinnen; das Produkt, welches hernach noch überdestillirt, wird mit grossem Vortheil bei der Bereitung des Kautschuks, das zuletzt Uebergegangene zur Fabrikation von Anstreichfarben und zum Schmieren von Maschinen benutzt. Die 22grädigen Essenzen werden auf dieselbe Weise behandelt und liefern Oelfirnisse und sehr gute Schmierole für Maschinen. Die Bereitung der letzteren ist eine auf dem Werke du Marais erst neugeschaffene, aber sehr wichtige Industrie, denn die Eisenbahnen von Paris nach dem Mittelmeere beziehen von dem Werke monatlich 6000 Kilogr. Dadurch erhalten Substanzen, welche früher fast werthlos waren, einen bedeutenden Werth. Die Oelfirnisse bestehen aus 60 Theilen von den genannten Essenzen und 40 Theilen Das Benzol wird in Nitrobenzol verwandelt. indem aus zwei mit Hähnen versehenen Flaschen durch Trichter, aus der einen das Benzol, aus der andern die Salpetersäure in eine Glasröhre fliessen, von wo aus das Produkt mehrere Behälter aus Steingut passirt und darin vollkommen condensirt wird. Das Nitrobenzol setzt daselbst eine grosse Menge Oxalsäure ab, was man früher nicht bemerkte, weil sie mit ausgewaschen wurde. Die Reinigung des Nitrobenzols geschieht hierauf durch Waschen mit viel Wasser. lich wird es rektificirt durch Destillation mit dem 10-12fachen Ge-Später wird es in Anilin verwandelt nach dem wicht an Wasser. Béchamp'schen Verfahren, wobei Essigsäure und Eisendrehspäne, die man aus der Waffenfabrik zu St. Etienne bezieht, zur Anwendung kommen.

Die 88 Oefen des Werks verkoken täglich 150 Tonnen Steinkohle und erzeugen daraus in Procenten ausgedrückt:

Grober Koks	70,00
Kleinerer Koks	1,50
Abfallkoks	2,50
Graphit	0,50
Theer	4,00
Ammoniakalisches Wasser	9,00
Gas	10,58
Verlust	1,92
	100,00

Der ausgezeichnete Koks wird an die Paris-Lyoner und Paris-Marseiller Eisenbahn und an die Hohöfen von Terre-Noire und Fourchambault abgesetzt.

E. Kopp 1) bespricht die Reinigung des Koks. lich können die Koks wegen ihres Gehalts an Phosphor, Schwefel und erdigen Bestandtheilen die Holzkohlen bei gewissen metallurgischen Die Mittel, welche bis jetzt vorgeschlagen Arbeiten nicht ersetzen. wurden, um diesem Uebelstande abzuhelfen, sind theils nicht wirksam genug, theils zu kostspielig, theils bewirken sie eine rasche Zerstörung der Koksöfen. Der Verf. empfiehlt daber, die Koke, nachdem sie aus dem Ofen herausgezogen sind, mit schwacher Salzsäure, wie man solche in den Sodafabriken bei der Condensation der letzten Antheile des Chlorwasserstoffs aus den abziehenden Gasen erhält, aber ihrer geringen Concentration halber nicht weiter verwendet, abzulöschen oder in geeigneten Cisternen zu behandeln. Das vorhandene Schwefeleisen, aus dem Schwefelkies herrührend, so wie das aus dem Gyps entstandene Schwefelcalcium werden unter Entbindung von Schwefelwasserstoff gelöst, so wie auch die Phosphate und wenigstens zum Theil auch Die gelösten Salze lassen sich durch einen Waschprocess leicht entfernen; die Koke werden sodann an der Luft oder vermittelst der aus den Koksöfen abziehenden heissen Luft getrocknet. Um ihnen noch mehr die Eigenschaften der Holzkohlen zu verleihen, soll man sie mit einer schwachen Lösung von möglichst schwefelsäurefreier Soda besprengen; in einigen Fällen würde es nach der Ansicht des Verf. auch vortheilhaft sein können, die Koke mit 1/3 bis 1/9 Proc. Kryolith zu vermengen, da das Fluornatrium dieses Minerals unzweifelhaft zuweilen günstig wirken dürfte.

Cadiat<sup>2</sup>) construirte eine Centrifugalmaschine zum Waschen von Kohlen.

<sup>1)</sup> E. Kopp, Répert. de chim. appl. 1862 Dec. p. 454; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1863 p. 162; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 303; Dingl. Journ. CLXVIII p. 75; Polyt. Centralbl. 1863 p. 347; Polyt. Notizbl. 1863 p. 301.

<sup>2)</sup> Cadiat, Génie industriel, 1862 Nov. p. 260; Polyt. Centralbl. 1863 p. 522.

G. Henoch 1) theilt seine Erfahrungen über die Briquettesfabrikation mit. Die Publication universelle von Armengaud 2) bringt eine Beschreibung der Kohlenziegelmaschine von Mazeline und Co. in Havre. In beiden Fällen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Nach den Mittheilungen der Central-Direktion der Bergwerke und Domänen der österreichischen Staatseisenbahngesellschaft 3) wird das unverwerthbare Kohlenklein und die mindere Kleinkohle der Grube Brandeisl auf die Weise zur Herstellung von Briquetten verwandt, dass man die Kohlenlösche durch ein Quetschwalzwerk zerkleint, das Zerkleinte durch einen Rätter separirt, in Bérard'schen Kolbenmaschinen verwäscht und das Verwaschene auf besonderen Plätzen trocknet. Das passend vorgewärmte Kohlenklein wird mit dem noch heissen teigartigen Rückstande von der Destillation von Steinkohlentheer gemengt und zu Ziegeln gepresst. Eine Evrard'sche Presse liefert pro Stunde 52 Centner Briquetten, welches Quantum sich bei forcirtem Betriebe auf 70 Centner steigern lässt. 120 Centner Briquettes ersetzen 100 Centner Stückkohle bei der Lokomotivheizung.

Steinkohlenproduktion<sup>4</sup>). Die gesammte Steinkohlenförderung Englands im Jahre 1861 wird zu 83,635,214 Tonnen a 20 englische Centner angegeben. Hiervon kommen auf

	Gruben.	Tonnen.
Durham und Northumberland	271	19,144,965
Cumberland	28	1,255,644
Yorkshire	397	9,374,600
Derbyshire und Nottinghamshire	180	5,116,319
Leicestershire	11	740,000
Warwickshire	16	647,000
Staffordshire und Worcestershire	580	7,253,750
Lancashire	373	12,195,500
Cheshire	39	801,570
Shropshire	66	829,750
Gloucestershire, Somersetshire u	nd	
Devonshire	112	6,514,025
Wales	398	8,561,021
Schottland	424	11,081,000
Irland	46	123,070

<sup>1)</sup> G. Henoch, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 326; Dingl. Journ. CLXX p. 100; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1634.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 391; Dingl. Journ. CLXI p. 180; Polyt. Centralbl. 1864 p. 44.

<sup>3)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 95; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1863 p. 431.

<sup>4)</sup> Pract. Mechanic's Journal, 1863 Febr. p. 305; Dingl. Journ. CLXXI p. 402.

Wie sehr die Steinkohlenförderung Englands in den letzten Jahren zugenommen hat, geht aus folgenden Zahlen hervor. Dieselbe betrug:

1854 bei 2397 Gruben 64,661,401 Tonnen 1855 " 2613 " 66,453,079 " 1856 " 2829 " 66,645,450 " 1857 " 2867 " 65,394,707 " 1858 " 2958 " 65,008,649 " 1859 " 2949 " 71,979,765 " 1860 " 3009 " 84,044,798 " 1861 " 3052 " 83,635,214 "

Exportirt wurden im Jahre 1861: 7,560,758 Tonnen Kohle, 286,150 Tonnen Koks und 79,917 Tonnen Patentkohle. Die stärksten Abnehmer waren: Amerika mit 1,063,756 Tonnen, Frankreich mit 1,436,160 Tonnen (der Betrag hat sich gegen früher verringert, weil die kaiserliche Marine jetzt französische Kohlen verwendet), Dänemark mit 542,567 Tonnen, Hamburg mit 414,427 Tonnen, Preussen mit 439,096 Tonnen, Italien mit 417,629 Tonnen, Spanien und die canarischen Inseln mit 403,238 Tonnen, Russland mit 342,513 Tonnen, Holland mit 262,868 Tonnen, Schweden mit 214,004 Tonnen, Ostindien mit 199,069 Tonnen, Türkei mit 174,686 Tonnen, Norwegen mit 135,221 Tonnen, Malta mit 115,731 Tonnen, Portugal mit 108,794 Tonnen, Hannover mit 100,312 Tonnen. Die übrigen Beträge belaufen sich noch nicht auf 100,000 Tonnen.

Preussen 1) producirte im Jahre 1861 an Steinkohlen 235,189,996 Centner im Werthe von 21,808,326 Thaler.

#### Literatur.

 Th. Oppler, Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe, insbesondere der gepressten Kohlenziegel oder Briquettes, Berlin 1864, J. Springer.

Der dem technologischen Publikum durch sein Handbuch der Fabrikation mineralischer Oele (Jahresbericht 1861 p. 655) vortheilhaft bekannte Herr Versasser giebt in dem vorliegenden Werke eine den deutschen Verhältnissen angepasste Bearbeitung von J. Franquoy's, Fabrication des combustibles agglomérés. Die höchst empfehlenswerthe Schrift, die in keiner Bibliothek des Pyrotechnikers sehlen sollte, ergeht sich in historischen Notizen über die Briquettenindustrie, über die Fabrikation derselben (Auswahl und Zubereitung der Kohle, Bindemittel, Pressmaschinen) und über deren Anwendung im Hüttenwesen (namentlich in den Hohösen und zur Flammenseuerung). Diction klar und prägnant, Ausstattung elegant, Preis (3 Fl. 9 Kr. rh.) mässig.

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 12.

2) H. Perutz, Wärme- und Brennmaterialien, ihre Anwendung für industrielle Zwecke und Beschreibung der besten Rauchverbrennungsanlagen; Berlin 1864, J. Springer.

Der Verf. theilt sein Buch in vier Abschnitte. Der erste Abschnitt handelt von der Wärme und ihren Eigenschaften, der zweite von den Brennmaterialien, der dritte von der Theorie der Heizung, der vierte von der Anlage der Fenerungen. Gedrängtheit, Reichhaltigkeit, gute Anordnung des Stoffes und die Sachkenntniss, mit der das Buch verfasst ist, sind vortheilhafte Charaktere des Unternehmens, welches neben den Werken von Péclet und Schinz, die es übrigens nicht erreicht, immerhin eine ehrenvolle Stelle in der technischen Literatur einnehmen wird.

3) C. Hartmann, Die Brenn- oder Feuerungsmaterialien des Pflanzen- und Mineralreichs, 3. Auflage, Weimar 1863, B. F. Voigt.

Der bekannte Vers. giebt im vorliegenden Buche eine Compilation von Gutem und Schlechtem, meist ohne Kritik und zuweilen selbst ohne inneren Zusammenhang. Der theoretische Theil ist zum grossen Theil veraltet. Trotz alledem wird das Buch seine Abnehmer sinden.

4) C. Hartmann, Die Brennmaterialien, ihre Eigenschaften und ihre Benutzung in der Haus- und Landwirthschaft, so wie auch in den Künsten und Gewerben, Leipzig 1863, H. Forstner.

Eine Bearbeitung des betreffenden Abschnittes in J. Percy's Metallurgie, die in autorisirter Uebersetzung durch Prof. Knapp gegenwärtig bei Fr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig erscheint.

5) Leopold Einsiedel, Die Brennmaterial-Ersparung bei der Dampferzeugung, Weimar 1863, B. Fr. Voigt.

Der Verf. giebt in dem vorliegenden Buche mit Zugrundelegung von Bède, Economie du combustible eine gedrängte und klare Auseinandersetzung der allgemeinen Begriffe der Pyrotechnik, und beschreibt dann die hauptsächlichsten der neueren Herdeinrichtungen und Kesselsysteme. Für alle Diejenigen, die nicht im Besitze von Péclet, Traité de la chaleur sind, ist Einsiedel's Buch recht wol zu empfehlen.

6) C. Fr. Plattner, Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Herausgegeben und vervollständigt von Th. Richter; Freiberg 1863, J. G. Engelhardt. In 2 Bänden.

Die Verf. geben im ersten Bande des vorliegenden Werkes in dem zweiten Abschnitte eine ausführliche Darstellung der Brennmaterialien (p. 49 bis 139).

# Feuerungen.

Corbin-Desboissières 1) construirte eine Feuerung mit gemischter Verbrennung, die so angeordnet ist, dass das Brennmaterial mindestens eine Stunde lang auf einem Vorherde

<sup>1)</sup> Corbin-Desboissières, Génie industriel 1863 p. 241; Polyt. Centralbl. 1864 p. 293.

aufgehäuft bleibt und hier unter dem lebhaften Feuer über dem Roste
 destillirt. Die Oberfläche der Kohle befindet sich im Niveau der Feuerbrücke.

Longbottom 1) ersann eine neue Erhitzungsmethode. Diese Methode, Wärme zu erzeugen, oder vielmehr sie nutzbar zu machen, besteht im Wesentlichen in der blossen Cirkulation von erhitztem Wasser oder Oel. Das Charakteristische derselben hildet die Einrichtung der Röhren, deren Durchmesser und ihre Verbindungsweise. so wie die Geschwindigkeit der Cirkulation der auf 200 bis 8000 C. erhitzten Flüssigkeit. Durch dieses System werden mit der grössten Leichtigkeit und grosser Brennmaterialersparniss alle Destillationen, Kochungen, Verdampfungen u. s. w. bewirkt. Man denke sich eine cylindrische Schlange, welche in einer Rostfeuerung für Koks oder dergleichen aufgestellt ist. Die Röhre ist ausserhalb des Ofens beliebig verlängert, bis sie sich in irgend einem Behälter zu einer zweiten Schlange krümmt, um dann schliesslich wieder in das untere Ende der ersten Schlange zurückzugehen. So wird eine ununterbrochene Cirkulation bewirkt, die durch den Niveau-Unterschied beider Schlangen, welche mindestens 1 Meter betragen muss, noch vermehrt Die Röhre ist von Schmiedeeisen, hat 11 Millim, inneren und 25 Millim. äusseren Durchmesser, und kann jedem Druck widerstehen. Die einzelnen Stücke sind durch folgendes sinnreiche und wirksame Mittel unter einander verbunden: der Rand des einen Rohrendes besteht aus gehärtetem Stahl und ist zugeschärft. derienige des anderen besteht aus weichem Eisen und ist flach; werden nun beide Enden in einem Muff durch einen doppelten Schraubengang zusammengepresst, so dringt der Stahl in das Eisen ein und bildet so den dichtesten und vorzüglichsten Schluss. Die Röhren und Schlangen sind ganz mit luftfreier Flüssigkeit, meist Wasser, angefüllt, welche erhitzt wird und cirkuliren soll. Am oberen Theile des Rohres ist ein kleiner Behälter mit dicken Wänden aus Schmiedeeisen angebracht. welcher zur Aufnahme des Wassers dient, wenn dieses durch Erhitzung an Volumen zunimmt; dieser Ueberschuss darf nicht mehr als 1/10 des ursprünglichen Volums der Flüssigkeit betragen. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt, z. B. Wasser damit verdampft werden, so wird das Feuer angezündet; die Hitze erreicht nach und nach die Mitte der im Ofen liegenden Schlange, so dass in Folge der Temperaturdifferenzen von 300 - 4000 C. zwischen hier und der Schlange im Behälter eine Cirkulation sich einstellt. Versuche, welche in Moigno's Gegenwart angestellt wurden, ergaben eine Verdampfung von 160 Liter

<sup>1)</sup> Longbottom, Génie industriel, 1863 p. 218; Dingl. Journ. CLXX p. 402.

Wasser mittelst 10 Kilogr. Steinkohle, oder von 16 Liter mittelst 1 Kilogr. Kohlen unter den günstigsten Umständen.

Tresca<sup>1</sup>) berichtet über die rauchverzehrenden Apparate auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 (System von Tenbrinck, Thierry, Clark, Mac-Connell, Beattie, Cudworth, Chodsko und Palazot)<sup>2</sup>). Eine neue rauchverzehrende Feuerbüchse, eine Modifikation des Systemes Tenbrinck hat Bonnet<sup>3</sup>) beschrieben.

Sauerwein 4) berichtet über Heizversuche mit hannoverschen und westphälischen Steinkohlen, die nach Muster der von Hartig veröffentlichten Untersuchungen angestellt wurden. Aehnliche Versuche über die Heizkraft verschiedener Steinkohlensorten theilt Jansen 5) mit.

G. Delabar<sup>6</sup>) beschreibt A. Schirmer's Verbesserungen an Zimmeröfen (die bei der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 Anerkennung fanden), H. Péligot<sup>7</sup>) ein verbessertes Heizkamin von Mousseron u. Co. in Paris.

Heeren <sup>8</sup>) berichtet über den Regeneratorofen von Siemens <sup>9</sup>). Die Siemens 'sche Regeneratorfeuerung, bei welcher sowol Regeneratorgase, als Verbrennungsluft in einem mit glühenden Steinen gefüllten Regenerator stark erhitzt werden, sind namentlich in England in einem bedeutenden Umfange bei Glasöfen, Puddelöfen, Schweissöfen, Gussstahlöfen und Retortenöfen der Gaswerke zur Ausführung gekommen. Dabei haben sie nachstehende Vortheile gewährt: leichte Erzielung einer sehr hohen, zum Schmelzen von Stahl ausreichenden Hitze, Ersparung an Brennmaterial und die Möglichkeit, mindere Brennmaterialien zu verwenden, indem man dieselben in einem Generator mit Treppenrost und bei sich bildendem Wasserdampf (Zeichnung ist im Original beigefügt) vergast und in dem zu erhitzenden Raume mit heisser Luft verbrennt. Bei Glasöfen (Zeichnungen

<sup>1)</sup> Annal. du Conservatoire des arts et métiers III p. 102; Dingl. Journ. CLXVII p. 241; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 357.

<sup>2)</sup> Ueber Palazot's System vergl. Polyt. Centralbl. 1863 p. 1333.

<sup>3)</sup> Annal. des mines (6) II p. 343; Dingl. Journ. CLXXI p. 324.
4) Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1863 Heft 3 u. 4; Polyt. Centralbl. 1864 p. 232; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 380.

<sup>5)</sup> Durch Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 388; Polyt, Centralbl. 1863 p. 133.

<sup>6)</sup> G. Delabar, Dingl. Journ. CLXVIII p. 17 u. 114.

<sup>7)</sup> Bullet. de la société d'encouragement 1863, Juillet p. 391; Dingl. Journ. CLXX p. 178.

<sup>8)</sup> Heeren, Hannov. Mittheil. 1863 p. 41; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 272.

<sup>9)</sup> Jahresbericht 1862 p. 732.

von zwei verschiedenen Construktionen liegen im Original vor) hat man bei Anwendung dieses Principes — entgegen den Angaben von Schinz — wesentlich (zuweilen  $\frac{5}{6}$ ) an Brennmaterial gespart, eine längere Dauer des Ofens erzielt und bei der fast rauchlosen Verbrennung ein besseres Glas als bei gewöhnlicher Feuerung erhalten. Aehnliche Resultate haben sich bei Puddelöfen, Schweissöfen, Stahlschmelzöfen und in Leuchtgasfabriken herausgestellt. Mit 1860 ist der Regeneratorofen in mehreren englischen und deutschen Eisenwerken zur Winderhitzung eingeführt. Referent hat sich in dem Londoner Gaswerke der Chartered Gas-Compagnie von der schön reinen Flamme, dem ruhigen gleichmässigen Gange der Gasentwickelung in den Generatoren und der bequemen Handhabung überzeugt.

Debrav und Deville 1) stellten Versuche an über die Erzeugung hoher Schmelztemperaturen. Erst neuerdings ist versucht worden, die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um in metallurgischen Apparaten die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen, in Zahlen auszudrücken und hieraus den erzielten Nutzeffekt der verbrauchten Brennmaterialien abzuleiten. Ebelmen hat in seinen schönen Untersuchungen über die Gase der Hoh - und Puddelöfen, so wie der Frischfeuer gezeigt, welche Wichtigkeit diese Untersuchungen, welche Anfangs zu ausschliesslich vom theoretischen Standpunkte ausgingen, für den Fortschritt der Metallurgie haben, indem sie zur Aufklärung verwickelter Erscheinungen beitragen. Debray hat sich bei seinen, in Gemeinschaft mit Deville ausgeführten Untersuchungen über die Schmelzbarkeit des Platins mit demselben Gegenstande beschäftigt und interessante Resultate erhalten. Die Verbrennungstemperatur eines Körpers bezeichnet die Temperatur, welche die bei der Verbrennung gebildeten Gase annehmen würden, wenn die ganze erzeugte Wärme auf sie übertragen würde. Geht man von dieser Definition aus, so kann man die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydgases berechnen: 1 Grm. Kohlenoxydgas entwickelt bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure 2400 Wärmeeinheiten; rechnet man, um ganze Zahlen zu erhalten, 14 Grm. Kohlenoxydgas, so werden bei der Verbrennung 22 Grm. Kohlensäure gebildet und 14,2400 Wärmeeinheiten entwickelt. Da nun die specif. Wärme der Kohlensäure = 0,2164, so absorbiren die 22 Grm. Kohlensäure, um sich 10 zu erwärmen, 22.0,2164 Wärmeeinheiten; wenn die ganze entwickelte Wärmemenge auf die gebildete Kohlensäure übertragen wird, so nimmt

dieselbe eine Temperatur von 
$$\frac{14,2400}{22.0,2164} = 7070^{\circ}$$
 an.

<sup>1)</sup> Debray u. Deville, Revue universelle 1862 p. 526; Berg- und hüttenm. Zeit. 1863 p. 333; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1591.

Findet die Verbrennung in atmosphärischer Luft statt, so muss man der Gegenwart des Stickstoffs Rechnung tragen, und da die atmosphärische Luft auf 8 Grm. Sauerstoff 26,7 Grm. Stickstoff enthält, dessen specif. Wärme = 0,224 ist, so erhält man die Verbrennungs-

temperatur T = 
$$\frac{14.2400}{22.0,2164 + 26,7 \cdot 0,224} = 30000.$$

In dem Falle, wo bei der Verbrennung Wasser gebildet wird, ist die Rechnung etwas zu ändern. 1 Grm. Wasserstoff z. B. entwickelt bei der Verbrennung 34500 Wärmeeinheiten und bildet 9 Grm. Wasser von 0°.

Diese 34500 Wärmeeinheiten repräsentiren die Wärmemenge, welche erforderlich ist, das Wasser auf 1000 zu erwärmen, in Dampf zu verwandeln und letzteren auf To Temperatur zu bringen. Bei Bildung von Wasserdampf werden 540 Wärmeeinheiten gebunden und die specifische Wärme des Wasserdampfes ist 0,475; es findet mithin folgende Gleichung statt:

$$85500 = 9.640 + 9.0,475$$
. (T-100). Daraus folgt T = 6800.

Als Beispiel für die Wirkung, die man durch diese Brennmaterialien erzielen kann, sei zu bestimmen, wie viel Platin man mit 1 Grm. Wasserstoff oder 14 Grm. Kohlenoxydgas schmelzen kann. Der Schmelzpunkt des Platins liegt nach den Versuchen des Verf. bei 2000° C. und, um 1 Kilogr. Platin zu schmelzen, sind nach den Ermittelungen von Debray und Deville 100 Wärmeeinheiten erforderlich. Man hat deshalb

$$x \cdot 100 = 9 \cdot 0.475 (6800 - 2000)$$
  
 $x = 205 Grm.$ 

wenn man Wasserstoff anwendet; andernfalls bei Verwendung von Kohlenoxydgas ist

Da 1 Grm. Wasserstoff und 14 Grm. Kohlenoxydgas gleiche Aequivalente und gleiche Volumina beider Gase repräsentiren, so folgt daraus, dass Kohlenoxydgas mehr Wärme giebt, als ein gleiches Volumen Wasserstoffgas, entgegengesetzt der bisher ganz allgemein verbreiteten Ansicht. Allgemein ausgedrückt, ist die durch eine Flamme auf einen Körper übertragene Wärmemenge gleich dem Produkt aus der Temperaturdifferenz (T — t) der Verbrennungsprodukte und des zu erhitzenden Körpers mit der spec. Wärme (c) der Verbrennungsprodukte und dem Gewichte (p) der letzteren. Dieser Satz lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$a = p. c. (T - t)$$

Man kann daraus folgende Schlüsse ziehen;

1) Zur Schmelzung oder Erhitzung eines Körpers durch eine

Flamme, die nur ein geringes Gewicht von Verbrennungsprodukten liefert, ist erforderlich, dass die Verbrennungstemperatur bedeutend höher ist, als die dem erhitzten Objekte zu verleihende Temperatur, um die durch Strahlung etc. entstehenden Wärmeverluste auszugleichen.

2) Wenn die Flamme eine Verbrennungstemperatur besitzt, welche den zu erzeugenden Hitzegrad nur wenig übersteigt, so muss man durch lebhaftere Verbrennung das Gewicht der Verbrennungsprodukte vermehren; mit anderen Worten, man muss in einer bestimmten Zeit so viel wie irgend möglich Brennmaterial zur Wirkung bringen.

#### Literatur.

P. Havrez, Fours et fourneaux comparés au point de vue de l'Economie du combustible, de la main d'oeuvre, des frais d'installation et d'entretien, Paris et Liège, E. Noblet 1862.

Der Verf., Lehrer an der Gewerk- und Bergschule in Lille giebt in obiger Brochüre einen werthvollen Beitrag zur Pyrotechnik, namentlich zur Lehre von der Ofenconstruktion. Er theilt in seiner Arbeit die Oefen ein in methodische und nicht methodische. Er betrachtet bei beiden alle Systeme, 1) in welchen das Brennmaterial mit der zu behandelnden Substanz in direkte Berührung tritt, 2) in welchen allein die Flamme die Substanz berührt, 3) in welchen der zu erhitzende Körper isolirt ist, wie in den Muffelöfen etc. Die methodischen Oefen theilt der Verf. ein in vertikale oder sehr geneigte, in wenig geneigte, in welchen die Substanz ihren Platz verändert (Oefen von Rolland, Bowes etc.) und in die neue Art von Oefen, wie in den Oefen von Siemens, der Eintrittspunkt der Flamme sich verändert. Wir empfehlen das Buch Havrez's der Beachtung der deutschen und englischen Industrie angelegentlich.

# Zündrequisiten.

A. W. Hofmann<sup>1</sup>) giebt in seinem Berichte über die Chemikalien der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 eine Darlegung des Standes der Fabrikation der Zündrequisiten, wie er der Jury bei ihren Arbeiten sich darstellte. Nach einer geschichtlichen Einleitung erwähnt der Berichterstatter die von Wagner<sup>2</sup>), Puscher<sup>3</sup>), Reinsch<sup>4</sup>) u. A. vorgeschlagenen Verbesserungen in der Herstellung der Zündmasse, dann die Zündhölzchen mit amorphem Phosphor, denen

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 97 bis 99.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855 p. 503; 1859 p. 703.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1860 p. 663.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1858 p. 645.

er, wie es scheint, auf die Autorität des Entdeckers der rothen Phosphormodifikation hin, das Wort redet und endlich die mit Erfolg gekrönten Versuche von Wiederhold u. A., phosphorsaure Zundrequisiten herzustellen. Er schliesst seinen Bericht mit den Worten: "Die gänzliche Beseitigung des Phosphors aus der Zündholzfabrikation würde ein wichtiges Faktum sein, nicht nur aus sanitätischen Gründen, oder wegen der verminderten Feuersgefahr, sondern auch, weil dann der Landwirthschaft alle die Knochen zur Verfügung ständen, welche gegenwärtig die Phosphorfabriken consumiren. Der Berichterstatter giebt sich ernstlich der Hoffnung hin, dass, ehe die nächste Ausstellung von 1872 ins Leben tritt, die Phosphorzundhölzchen (also auch die mit amorphem Phosphor) zu den obsoleten Artikeln gehören werden." Auch A. Schrötter 1) hat in dem Oesterreichischen Berichte über die Londoner Ausstellung eine ausführliche Arbeit über die Zündrequisiten veröffentlicht, die einen schätzbaren Beitrag zur Technologie derselben ausmacht. Er verbreitet sich selbstverständlich über die mit amorphem Phosphor bereiteten Zündhölzer, beschreibt die Schnellzünder von Achleitner in Salzburg, welche ähnliche Einrichtung wie die Zündrequisiten von v. Weyhe?) haben, dann die Taschenfeuerzeuge ohne Zündhölzchen von Bode in Wien, bei welchen ein durch eine kleine Verschiebung in die geeignete Lage gebrachtes Pulverkorn mittelst Reibung sich und dann eine Lunte entzündet. Pulverkörner, von denen immer nur eins bei einer Operation verbraucht wird, haben die Grösse von Hirsekörnern und enthalten amorphen Phosphor mit chlorsaurem Kali. Diese Feuerzeuge sind, da sie keine Flamme geben, vorzüglich auf den Gebrauch für Tabaksraucher bestimmt. Die günstigsten Resultate haben, fährt der Reporter fort, die Versuche mit amorphem Phosphor gegeben, und die Erfahrung habe schon gegenwärtig den Irrthum Derjenigen (Warum nicht lieber den Singular? So viel mir bekannt, hat dies nur Einer behauptet! W.) praktisch widerlegt, welche glauben, der Industrie den Weg vorzuzeichnen, wenn sie mit seltener Ausdauer den Satz als Axiom aufstellen, dass nun einmal der gewöhnliche Phosphor durch den amorphen nicht ersetzt werden könne 3). Der Berichterstatter ergeht sich dann in belehrenden Betrachtungen über das Verhalten des amorphen Phosphors zu chlorsaurem Kali, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass in der That der amorphe Phosphor das Schwefelantimon in gewissen Fällen zu ersetzen geeignet ist, und schliesst mit einer Schilde-

<sup>1)</sup> Oesterreichischer Bericht über die internationale Ausstellung in London 1862; Wien 1863 p. 84-89.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1860 p. 661.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1856 p. 466; 1859 p. 703.

rung der Bestrebungen, die Reibzündhölzer ohne allen Phosphor herzustellen.

Dumas!) spricht sich in einem Gutachten über ein Gesuch der Feuerversicherungsgesellschaften Frankreichs um Verbot der Phosphorzündhölzchen für Befürwortung des Gesuches bei dem betreffenden Ministerium des Ackerbaues, Handels und der öffentlichen Arbeiten aus.

Hjerpe, Simdsled und Holmgrün<sup>2</sup>) haben Vorschriften zur Herstellung phosphorfreier Zündmassen mitgetheilt, die im Wesentlichen mit der Masse von Canouil<sup>3</sup>) übereinstimmen. Dasselbe gilt von einer von L. Achleitner<sup>4</sup>) angegebenen Mischung. H. Peltzer<sup>5</sup>) glaubt, dass ein leicht darzustellendes Kupfersalz, aus einer Verbindung von unterschwefliger Säure mit Kupferoxyd, Kupferoxydul, Natron und Ammoniak bestehend, welches man erhält, wenn man gleiche Volumen Kupfervitriollösungen zusammengiesst, von denen das eine mit Ammoniak, das andere mit unterschwefligsaurem Natron übersättigt ist, und umrührt, wobei das Salz als violettes Pulver herausfällt, in Folge seiner Eigenschaft, mit Kalichlorat eine äusserst entzündliche Masse zu bilden, zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzer Anwendung finden könne. R. Böttger's Arbeit<sup>6</sup>) über das Verhalten des Silberoxydes zu verschiedenen Stoffen verdient in Bezug auf die Herstellung leicht entzündlicher Mischungen Beachtung.

<sup>1)</sup> Bullet. de la société d'encouragement 1863 p. 147-152.

<sup>2)</sup> Génie industriel, 1863 Mai p. 257. (Auch Dingl. Journ. CLXIX p. 159 und Polyt. Centralbl. 1863 p. 1307; hier mit ob- und subjektiven Bemerkungen von Wiederhold begleitet.)

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1859 p. 697.

<sup>4)</sup> L. Achleitner, Polyt. Centralbl. 1863 p. 408; Württemberg. Gewerbebl. 1863 p. 136; Chem. Centralbl. 1863 p. 992; Moniteur scientif. 1864 p. 43.

<sup>5)</sup> H. Peltzer, Monatsschrift d. Gewerbevereins zu Köln 1863 p. 213; Polyt. Notizbl. 1863 p. 330; Polyt. Centralbl. 1863 p. 1642.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1863 p. 377.

# Register.

Abdampfen 219. Abraumsalz 279. 283. Aërated bread 443. Aetzbaryt 336. Aetznatron 221, 230. Alaun 337. Albumin 435. Alum-cake 346. Alumina-alum 346. Alkalimetrie 283. Alkohol 589. Alkoholometer 541. Aluminat 61. Aluminium 10. Aluminiumbronze 15. Aluminiumlegirungen 15. Amalgamation, amerikan. 179. 134. Ammoniak 271. Ammoniak, kohlensaures 273. Ammoniaksalze 271. 323. Anilin 604. Anilinblau 596. Anilindruck 616. Anilinfarben 590. Anilingelb 594. Anilingrün 595. Anilinroth 593. Anilinschwarz 594. Anilinviolett 592. Antimon 185. Arsensäure 600. Auslaugen 217. Azalein 599. Azurin 598.

Banknotenfälschung 623.

Barytindustrie 232. 336. 343. Barytpräparate 336. 452. Barytpulver 337. Barytsalpeter 337. Baryt, übermangansaurer 358. Baumaterialien 429, 430. Beleuchtung 663. Bergsilber 141. Bernsteinsäure 481. Bessemerprocess 83. Bessemerstahl 83. 97. Bier 526. Blaulack 655. Blech 77. Blei 182. Bleicherei 623. Bleipräparate 364. Bleivitriol 368. Bleu soluble 596. Bleu de Lvon 596. Bleu de Mulhouse 598. Blen de Paris 596. Blindwerden des Glases 391. Blutlaugensalz 320. Borax 352. Borsäure 353. Boussingaultik 355. Branntweinsteuer 546. Braunkohle 675. Braunkohlenprodukte 675. Braunstein 174. Brenner 717. Brennmaterialien 747. Bromalkalimetalle 291. Bronziren 173.

Brot 443. Bucher's Löschdosen 318. Butterfass 549. Butterprüfung 550. Cadmiumlegirungen 172. Caesium 2. Carbolsänre 714. Carbonisiren des Gases 722. Carnallit 279. Carthamin 611. Cement 445. Cementiren des Eisens 99. Chamaeleon 358. Chamaeleonbeize 361. Chilisalpeter 303. Chinolinblau 605. Chlor 262, 268, Chloralkalien 268, 278. Chlornatrium 291. Chlorkalk 264, 268, Chlorometrie 268. Chrom 178. Chromgelb 375. Chromgrün 374. Chrompräparate 372. Chromroth 375. Chrysanilin 594. Copal 655. Copalfirniss 651. Cyankalium 332. Cyanin 606. Dampfquickfass 137. Desinfektion 575. Dextrin 435. Dialyse 546. Ebullioskop 542. Eisapparate 567. Eisen 18. Eisenbeize 356. Eisenblech 77. Eisenerze 18. Eisenoxyd, salpetersaures 355. Eisenpräparate 355. Elacometer 565 Elektrisches Licht 700. Emailliren 50. Emeraldin 595. Englisch Grün 334. Entsilberung 111. Erdől 671. 675 Erythrobenzol 593. Essig 546. Färben 615.

Farbstoffe 590. Fäulniss 477. Ferrocvankalium 320. Fettsäuregewinnung 667. Feuerlöschdosen 318. Firniss 651. Fisetholz 608. Flachs 577. Flechtenfarhstoffe 612. Fluorsilicium 345. Formsand 51. Fuchsin 601. Gallisiren 510. Galvanotechnik 163. Gährung 477. 490. Gasbeleuchtung 701. Gasbrenner 717. Gaskohlen 701. Gasreinigung 711. Gasretorte 708. Gasuhr 714. Gaswasser 713. Gelbholz 608. Gerberei 643. Gerste 526. Getreide 434. Glasfabrikation 388. Glasiren 426. Glasmalerei 398. Glasofen 406. Glasversilberung 398. Glaswalze 413. Glaubersalz 248. Glycerin 481. Gold 142. Goldamalgam 147. Goldgewinnung 142. Goldkiese 144. Goldpräparate 380. Goldpurpur 381. Graphit 270. Grünes Feuer 319. Gussstahl 98. Guttapercha 659. Härtebestimmung des Stahls 111. Härten des Stahls 102. Hallymetrie 511. Hechelmaschine 577. Hefe 477. Hohofen 23. Holz 751. Holzbeize 662. Holzconservation 660.

Holzfärben 662. Holzgas 702. Holzpapier 632. Holzverkohlung 751. Honig 474 Hopfen 528. Indig 617. Indium 1. Jod 278. Juftenleder 645. Jute 583. Kadmiumlegirungen 172, Käse 552. Kali 274. Kalisalze 274. Kalk-Borax 352. Kautschuk 659. Kelp 278. Keramik 415. Kesselstein 576. Kieselflusssäure 228. 345. Kieselsaures Natron 347. Knotenfänger 631. 637. Kobalt 175, 178. Kobaltgrün 364. Kochsalz 291. Koksöfen 752. Krapp 611. Kryolith 337. Kryolithofen 337. Kuhkothsurrogate 619. Kühlapparate 532. Kühlgeläger 536. Kupfer 150. Kupferamalgam 162. Kupferchlorür 369. Kupferoxydul 370. Kupferoxydul-Ammoniak 368. 378. Kupferpräparate 368. Kupferraffiniren 154. Lack 655. Lampen 698. Leder 643. Lederlack 655. Legirungen 167. Lepidin 606. Lepidinblau 605. Leuchtgas 701.

Maclurin 610.

Magnesium 5.

Magentabronze 370.

Maischapparat 536.

Magnesiapraparate 335.

Malzdarre 529. Manganeisen 75. Manganpräparate 356. 576. Meerwasser 300. Mehl 435. Mennige 364. Messing 167. Metalle 1. Metallurgische Literatur 188. Milch 546. Milchprobe 550. Mineralblau.370. Mineralgelb 370. Mineralöl 679. Mineralspiritus 539. Moderateurlampen 698. Morin 611. Moringerbsäure 610. Mühlwesen 443. Murexid 616. Naphtalingelb 602. Naphtylamin 602. Natron 221, 230. Natron-Aluminat 346. Nickel 175. Nickellegirungen 175. Nitrobenzol 603. Oele, fette 554. Oelprobe 566. Oelraffiniren 564. Orcin 612. Oxalsäure 228. Pachnolith 344. Papier 628. Papier, marmorirtes 641. Paraffin 674. Patronen 317. Pentathionsäure 211. Pergamentpapier 640. Petroleum 671, 675. Petroleumgas 702. Phenylsäure 714. Phosphor 270. Photogen 731. Photometrie 730. Pikrotoxin 539. Platin 147. Porcellan 426. Potasche 274, 282. aus Feldspath 280. aus Kelp 278.

aus Meerwasser 277, 302.

aus Rübenmelasse 276.

Potasche aus Wollschweiss 275. Potascheprüfung 283, Puddeln 61, 71. Puddelofen 75. Pulver 304. Pyrogen 694. Quecksilber 187. Opercetin 609. Rachette's Ofen 23. 154. Regenerator-Ofen 402. Rinmann's Grün 364. Roheisen 19. Rosanilin 601. Rothbeize 615. Rösten, chlorirendes 141. Rubidium 2. Rubinglas 385. Rubis impérial 602. Rübenschlempe 304. Rübenzucker 446. Rüböl 564 Rufimorsäure 611. Saccharimetrie 474. Safflor 609. Saffranbronze 371. Sägespänofen 684. Salpeter 303. Salpetersäure 269. Salz 291. Salzsäure 248, 262, 264, Scalded Milk 548. Schiessbaumwolle 304. Schiesspulver 304. Schlempenkohle 280. Schmiedeeisen 55. Schwefel 191, 713. Schwefelabgüsse 200. Schwefelcyankalium 332. Schwefelkohlenstoff 555, 585. Schwefelsäure 200. Schwingmaschine 579. Seide 588. Seife 348. Sicherheitslampe 700. Siemens' Regeneratorofen 402 Silber 111. Silberextraktion 139, 145. Silberpräparate 377. Silberoxyd, salpetersaures 380. Sodafabrikation 211, 223, 261, 713. , Theorie 234. 243. Sodaproduktion 247. Sodarückstände 246.

Solarül 674. Spektralanalyse 98. Sprengpulver 315. Stabeisen 55. Stahl 100. Stärke 436, 442. Stärkezucker 471. Stearin 663. Steinkohle 752. Steine, feuerfeste 414. Steine, künstliche 429. Steinöl 671. Steinzeug 427. Sterrometall 172. Sulfat 212. 248. 260. Talmigold 170. Terpentin 656. Terpentinöl 656. Thallium 3. 210. Theer 714. Theerfarbstoffe 590. Thon, feuerfester 399. 415. Tinte 621. Titanbronze 170. Torf 747. Torfgas 702. Torföl 686. Torfprodukte 674. Tranbenzucker 471. Ueberchlorsaures Kali 268. Uebermangansaures Ammoniak 358. Uebermangansaures Kali 358. Ultramarin 333, 344. Unterschwefligsaures Natron 210. Uranpräparate 371. Vanadin 60. Vanadinpräparate 376. Vanadinsäure 18. Varek 278. Verkupfern 50. Verseifung mittelst Seife 665. Thonerde 666. Wasser 663. Violet impérial 593. Wachs 670. Wasser 567. Wasserfiltration 571. 573. Wassergias 346. Wasserglasseife 351. Wasserleitung 573. Wasserprüfung 573. Wasserstoffsuperoxyd 627. Weinäther 493.

Weinbereitung 483.
Weingährung 485. 501.
Weinklärapparat 506.
Weinprobe 511.
Weinsäure 512.
Weinstein 513.
Weissguss 171.
Wolframbronze 370.
Wolframeisen 100,
Wolframpräparate 370.
Wolframviolett 370.
Wolle 583.

Wollschweissverarbeitung 277.

Zeugdruck 615.
Ziegelmaschine 416.
Ziegelöfen 429.
Ziervogels Entsilberung 112.
Zink 178.
Zinkgrün 364.
Zinkpräparate 361.
Zinkweiss 361.
Zinn 185.
Zucker 446.
Zuckerprobe 474.
Zündrequisiten 769.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.







Digitized by Google